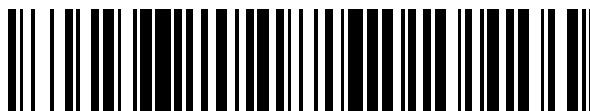


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 059**

51 Int. Cl.:

C08L 27/18	(2006.01)
C08J 3/12	(2006.01)
C08J 3/22	(2006.01)
C08F 8/22	(2006.01)
H01B 3/44	(2006.01)
C08J 3/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2008 PCT/JP2008/067777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2009 WO09044753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2008 E 08836413 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2185648**

54 Título: **Composición de fluororesina y cable eléctrico recubierto**

30 Prioridad:

03.10.2007 JP 2007260399
04.10.2007 US 977468 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

73 Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
UMEDA CENTER BUILDING 4-12, NAKAZAKI-
NISHI 2-CHOME, KITA-KU, OSAKA-SHI
OSAKA 530-8323, JP

72 Inventor/es:

SHIOTSUKI, KEIZO;
KONO, HIDEKI;
ISHII, KENJI;
ITO, KENGO;
TANIMOTO, KENJIRO y
KITAHARA, TAKAHIRO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 628 059 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN DE FLUORORESINA Y CABLE ELÉCTRICO RECUBIERTO

ÁMBITO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a una composición de fluororesina y un cable eléctrico recubierto.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Las fluororesinas son excelentes en tales características como la resistencia térmica, resistencia química, resistencia a disolventes y propiedades aislantes y, por lo tanto, se pueden obtener tales productos como tubos, cables eléctricos recubiertos, tuberías y filamentos mediante moldeo por extrusión en estado fundido. En particular, fluororesinas que comprenden un copolímero [FEP] basado en tetrafluoroetileno [TFE]/hexafluoropropileno [HFP] tienen permitividad y tangente de pérdida dieléctrica bajas y tienen buenas propiedades aislantes y se utilizan adecuadamente en el campo de aplicación como revestimientos para cableado eléctrico, tales como cables y alambres.

15 Las composiciones de resina que contienen FEP propuestos hasta el momento como siendo adecuadas para su uso para recubrir cables eléctricos son, por ejemplo, unas sustancialmente libres de sales de metal alcalino que tienen un HFPI de alrededor de 2,8 a 5,3, un índice de fluidez [MFR] de 30 ± 3 g/10 minutos y un número de grupos terminales inestables de no más de alrededor de 50 por 1×10^6 átomos de carbono (cf. por ejemplo, US 7,126,056; US-A-2004/0242819; US-A-2006/0276604). No obstante, el intervalo de temperatura empleable para el momento de moldear el cable eléctrico es muy estrecho, y la estabilidad de moldeo puede disminuir rápidamente en condiciones fuera de este intervalo de temperatura.

20 Se ha propuesto una composición de fluororesina que contiene FEP, la cual tiene un contenido de elemento de sodio metálico de 5-100 ppm y contiene 0,01-3 partes en masa, por 100 partes en masa del FEP, de politetrafluoroetileno [PTFE] que tiene una gravedad específica estándar y que es obtenible mezclando una dispersión acuosa de FEP con una dispersión acuosa de PTFE, seguido de coagulación (cf. por ejemplo WO 2006/123694).

25 US 2004/0242783 A1 describe una composición de fluororesina que comprende un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE)/hexafluoropropileno (HFP) y un PTFE contenido en el mismo, que tiene un índice de fluidez de al menos 15 a 372 °C y un cable recubierto con esta composición.

US 4,743,658 divulga un copolímero de TFE/(perfluoro(alquil vinil) éter que está sustancialmente libre de grupos terminales inestables y de fluoruro extraíble, que causan corrosión de superficies metálicas.

30 WO 2004/052987 se refiere a una composición de fluororesina que comprende un copolímero (I) de TFE/fluoroalcoxi trifluoroetileno y un copolímero (II) de THE/HFP, donde la cantidad del copolímero (II) es 0,5-60 % en peso de la cantidad total de copolímeros.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

35 **PROBLEMAS QUE RESUELVE LA INVENCIÓN**

En vista del estado de la técnica anteriormente tratado, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de fluororesina que apenas causa defectos de moldeo, incluso cuando se lleva a cabo moldeo a alta velocidad en moldeo por extrusión para recubrir, en un intervalo de temperatura de moldeo relativamente amplio y que puede proporcionar cables eléctricos recubiertos, en particular cables eléctricos espumados, excelentes en cuanto a suavidad de superficie.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

La presente invención se refiere a una composición de fluororesina que comprende

- un copolímero [FEP] basado en tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno,
- 0,01-3 partes en peso por 100 partes en peso de FEP de un politetrafluoroetileno [PTFE] que tiene una gravedad específica estándar de 2,15-2,30, medida mediante el método de sustitución de agua, de acuerdo con ASTM D 4895-89,

donde el contenido de metal alcalino, basado en la materia sólida de la composición de resina, es < 5 ppm, medido mediante el método de calcinación definido en la presente memoria descriptiva,

y cuya composición es obtenible mediante un método que comprende las etapas de

5 (1) obtener un polvo de fluororesina co-coagulado mezclando entre sí una dispersión acuosa que contiene el FEP y una dispersión acuosa que contiene el PTFE, seguido de coagulación,

(2) extruir en fusión el polvo co-coagulado, y

10 (3) someter grupos terminales inestables en el PTFE y FEP a tratamiento de estabilización, que comprende poner en contacto los pellets de fluororesina obtenidos en la etapa (2) con un compuesto que contiene flúor, el compuesto que contiene flúor es una fuente de radicales flúor que genera radicales de flúor en condiciones de tratamiento de fluoración y se selecciona de F₂ gas, CoF₃, AgF₂, UF₆, OF₂, N₂F₂, CF₃OF y fluoruros de halógeno.

La presente invención también se refiere a un cable eléctrico recubierto que comprende un conductor nuclear y un recubrimiento realizado con la composición de fluororesina anteriormente mencionada sobre el conductor nuclear.

La presente invención además se refiere a un cable eléctrico espumado que comprende un conductor nuclear y un recubrimiento realizado con la composición de fluororesina mencionada anteriormente sobre el conductor nuclear.

15 En siguiente, se describe la invención en detalle.

La composición de fluororesina de la presente invención posee las siguientes características:

(1) Puesto que contiene un politetrafluoroetileno [PTFE] que tiene una gravedad específica estándar dentro de un intervalo específico, además de un copolímero [FEP] basado en tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno, se pueden inhibir defectos de moldeo en el moldeo por extrusión en estado fundido de la misma;

20 (2) Puesto que es sustancialmente libre de cualquier metal alcalino, apenas se producen decoloración o defectos de moldeo (salida de chispas, formación de grumos) incluso en el moldeo por extrusión en condiciones de alta temperatura.

Puesto que la composición de fluororesina anterior es obtenible mediante cocoagulación a partir de una dispersión acuosa de FEP y una dispersión acuosa de PTFE, el PTFE apenas se aglomera y las partículas de PTFE se encuentran mezcladas de manera uniforme entre las partículas de FEP. De acuerdo con ello, en comparación con composiciones de resina obtenidas mediante simple mezcla de un polvo de PTFE con un polvo de FEP, la composición de fluororesina anterior apenas causa defectos de moldeo, por ejemplo salida de chispas, debido a la aglutinación de PTFE y, además, el efecto de inhibir los defectos de moldeo anteriormente mencionados debido a PTFE, se pueden producir de manera eficiente.

30 El mecanismo mediante el cual se produce este efecto positivo no está claro, pero es presumible que las partículas de PTFE estarán suficientemente dispersas entre las partículas de FEP en el momento de la cocoagulación y, como resultado, se mejorará el entrelazamiento entre las moléculas de FEP y moléculas de PTFE, por lo que incluso cuando se producen subproductos de bajo peso molecular formados en la etapa de polimerización en la composición de resina, los subproductos de bajo peso molecular serán inhibidos de salirse y, por lo tanto, se prevendrá el efecto adverso de salida de subproductos de bajo peso molecular. Como la razón por la que la condición sustancialmente libre de metal alcalino contribuye a la inhibición de decoloración y/o defectos de moldeo, se considera que se reduce el grado de descomposición térmica, la cual causa la decoloración y/o defectos de moldeo. Es decir, se cree que los metales antes mencionados son capaces de promover reacciones de descomposición térmica de la resina y, por lo tanto, se espera que la reducción en el contenido de metal alcalino resulte en la inhibición de descomposición térmica, por lo tanto en la inhibición de decoloración y/o defectos de moldeo.

40 En la composición de fluororesina de acuerdo con la invención, el FEP anteriormente mencionado es un fluorocopolímero que comprende unidades de TFE derivadas de TFE y unidades de HFP derivadas de HFP y es procesable en estado fundido.

45 Siempre y cuando contenga unidades de TFE y unidades de HFP, el FEP anteriormente mencionado puede ser uno que resulta de la copolimerización con un monómero distinto de TFE y HFP o uno que resulta de la copolimerización con otros dos o más monómeros.

El otro monómero no está particularmente restringido pero incluye, por ejemplo, un perfluoro(viniléter) [PFVE], clorotrifluoroetileno [CTFE], fluoruro de vinilo [VF] y hexafluoroisobuteno.

50 El PFVE no está particularmente restringido pero se pueden mencionar, por ejemplo, compuestos insaturados perfluorados representados por la fórmula general: CF₂=CF-OR_f (donde R_f representa un grupo hidrocarburo alifático perfluorado).

El término "grupo hidrocarburo alifático perfluorado" tal como usado aquí significa un grupo hidrocarburo alifático que resulta de la sustitución, con átomos de flúor, de todos los átomos de hidrógeno en el mismo, como unidos a un átomo o átomos de carbono. El grupo hidrocarburo alifático perfluorado puede contener uno o más átomos de oxígeno etéricos.

5 Como el PFVE anterior, se pueden mencionar, por ejemplo, perfluoro (alquil vinil éter) [PAVEs]. Los PAVEs son compuestos representados mediante la fórmula general: $CF_2=CFO(CF_2)_nCF_3$ (donde n representa un número entero de 0 a 3).

Como los PAVEs, pueden mencionarse perfluoro(metil vinil éter) [PMVE], perfluoro (etil vinil éter) [PEVE], perfluoro(propil vinil éter) [PPVE] y perfluoro(butil vinil éter), entre otros. Desde el punto de vista de resistencia al agrietamiento, entre ellos se prefieren PMVE, PEVE y PPVE, y PPVE es más preferido.

10 Como el FEP anteriormente mencionado se prefieren aquellos que están compuestos solamente por unidades de TFE y unidades de HFP o aquellos que están compuestos solamente por unidades de TFE, unidades de HFP y unidades de PFVE. Desde el punto de vista de evitar defectos de moldeo, se prefieren aquellos que están compuestos solamente por unidades de TFE, unidades de HFP y unidades de PFVE.

15 En los casos en que el FEP anteriormente mencionado contiene unidades de PFVE, puede contener unidades derivadas de solamente un PFVE o unidades derivadas de dos o más PFVEs.

La unidad de TFE, la unidad de HFP y la unidad de PFVE se derivan respectivamente de TFE, HFP y PFVE y cada una constituye una parte de la estructura molecular del FEP. Por ejemplo, la unidad TFE está representada por $-(CF_2CF_2)-$.

El FEP anteriormente mencionado preferiblemente tiene un ratio de masa unidades de TFE:unidades de HFP (siendo 100 la suma de ambos monómeros) de (70-95):(5-30), más preferiblemente (85-95):(5-15).

20 Cuando el FEP sea un producto obtenido mediante copolimerización de algún otro monómero o monómeros, el contenido total de monómero derivado de otro monómero generalmente no es mayor del 10% en masa de todas las unidades monoméricas.

25 En casos donde el FEP anterior esté compuesto solamente de unidades de TFE, unidades de HFP y unidades de PFVE, el ratio de masa unidad de TFE: unidad de HFP: unidad de HFP (siendo 100 la suma de todas las unidades) preferiblemente es (70-95):(4:20):(0,1-10), más preferiblemente (80-95):(4,7-17):(0,3-3).

Cuando las unidades de PFVE incluyen dos especies de unidades de PFVE, por ejemplo unidades de PMVE y unidades de PPVE, el contenido de unidades de PFVE en el ratio de masa anterior está basado en la masa total de las dos especies de unidades.

30 En la presente descripción, el ratio de masa anterior es el valor obtenido midiendo el contenido de la unidad de TFE, de la unidad de HFP y de la unidad de PFVE utilizando un espectrómetro de absorción infrarroja (Perkin Elmer modelo 1760).

35 El FEP a ser utilizado en la práctica de la invención generalmente tiene un punto de fusión no inferior a 240 °C y no superior a 280 °C. Cuando el punto de fusión es inferior a 240 °C, la resistencia térmica, en particular la resistencia térmica de moldeos de cables eléctricos recubiertos, puede llegar a ser insuficiente y, cuando es superior a 280 °C, el moldeo de recubrimiento mediante extrusión tiende a tornarse difícil. Un límite inferior preferido para el punto de fusión mencionado anteriormente es 250 °C, un límite inferior más preferido del mismo es de 255 °C, un límite superior preferido del mismo es de 270 °C, y un límite superior más preferido del mismo es de 265 °C.

40 En la presente descripción, el punto de fusión superior es la temperatura del pico de reacción endotérmica en la curva de fusión térmica obtenida por medición utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) (producto de Seiko) a una velocidad de programación de 10 °C/minuto.

El FEP anteriormente mencionado preferiblemente tiene un índice de fluidez [MFR] de 10 a 60 (g/10 minutos).

Cuando el FEP tiene un MFR dentro del intervalo anterior, la velocidad de moldeo en el moldeo de recubrimiento se puede mejorar y se pueden obtener productos que eléctricamente no muestran grandes variaciones en la capacitancia a partir de la composición resultante.

45 Desde el punto de vista de mejorar la velocidad de moldeo, un límite inferior más preferido para el MFR anteriormente mencionado es de 34 (g/10 minutos), y un límite superior más preferido del mismo es 45 (g/10 minutos).

En la presente descripción, el MFR anteriormente mencionado es el valor obtenido por medición utilizando un medidor de índice de fusión de acuerdo con ASTM D 1238-98 o JIS K 7210, con una muestra a ser medida que pesa aproximadamente 6 g, a una temperatura de 372 °C bajo una carga de 5 kg.

El FEP anteriormente mencionado se puede preparar llevando a cabo la reacción de polimerización utilizando TFE y HFP, si se desea junto con algo de monómero o monómeros distintos de TFE y HFP, seguido de tratamiento posterior, tal como concentración, según la necesidad.

5 Como la reacción de polimerización anterior, se puede mencionar polimerización en emulsión y otros métodos conocidos en la técnica.

La composición de fluororesina según la invención además comprende PTFE adicionalmente al FEP anteriormente mencionado.

En la práctica de la invención, el PTFE puede ser un homopolímero de tetrafluoroetileno [TFE] o un politetrafluoroetileno modificado [PTFE modificado] tal como se obtiene a partir de TFE y un comonómero en cantidad mínima.

10 El homopolímero de TFE mencionado anteriormente se obtiene polimerizando tetrafluoroetileno [TFE] como un único monómero.

15 El comonómero en cantidad mínima en el PTFE modificado anteriormente mencionado no está particularmente restringido, pero puede ser cualquiera de los compuestos que contienen flúor copolimerizables con TFE, por ejemplo perfluoroolefinas, tales como hexafluoropropeno [HFP]; Perfluoro vinil éteres [PFVEs], tales como los diversos PAVes anteriormente mencionados; fluorodioxoles; trifluoroetileno; y fluoruro de vinilideno.

En el PTFE modificado anteriormente mencionado, la proporción de unidades de comonómero en cantidad mínima - comonómero derivado en cantidad mínima con respecto a todas las unidades de monómero generalmente está dentro del intervalo de 0,001 a 1,0% en masa.

20 En la presente descripción, la "proporción (% en masa) de las unidades de comonómero en cantidad mínima con respecto a todas las unidades de monómero" significa el porcentaje en masa (% en masa) del comonómero en cantidad mínima, a partir de las moléculas de las cuales se derivan las unidades de comonómero en cantidad mínima arriba mencionado, con respecto a los monómeros, a partir de las moléculas de las cuales se derivan «todas las unidades de monómero» arriba mencionadas, a saber, la cantidad total de los monómeros que ahora constituyen el PTFE modificado.

25 Desde los puntos de vista de la resistencia térmica y características eléctricas, el PTFE anteriormente mencionado debe tener una gravedad específica estándar [SSG] de 2,15 a 2,30. La SSG anteriormente mencionada preferiblemente es no superior a 2,25, más preferiblemente no superior a 2,22.

30 Cuando el PTFE es bajo en cuanto a SSG, el efecto de prevenir defectos de moldeo se puede producir a niveles de adición bajos. PTFE de alto peso molecular que tiene una SSG inferior a 2,25 no están excluidos de la utilización para producir el efecto de la invención, pero son difíciles de producir, por lo tanto, no son prácticos. Cuando la SSG es alta, se hace posible producir el efecto anterior incrementando el nivel de adición.

La SSG anteriormente mencionada es el valor medido por el método de desplazamiento de agua según ASTM D 4895-89.

35 El PTFE anteriormente mencionado se puede polimerizar mediante polimerización en emulsión o mediante otros métodos convencionales conocidos en la técnica.

En casos donde están presentes aglomerados de PTFE en la composición de fluororesina según la invención, frecuentemente se produce salida de chispas en la etapa de moldeo de recubrimiento del cable eléctrico, resultando en un incremento en el porcentaje defectuoso. Por lo tanto, el PTFE preferiblemente tiene un diámetro promedio de partícula primaria de 50 a 800 nm, más preferiblemente de 50 a 500 nm.

40 El diámetro promedio de partícula primaria de PTFE anteriormente mencionado es el valor determinado midiendo la transmitancia, por unidad de longitud, de luz proyectada en la longitud de onda de 500 nm a través de un látex de polímero diluido con agua hasta un contenido de sólidos del 0,22% en masa y comparando el resultado de la medición con una curva de trabajo que muestra la relación entre el diámetro promedio de partícula primaria basado en el número de PTFE y la transmitancia anterior, como obtenidos de antemano mediante mediciones de diámetros en una determinada dirección en fotomicrografos de transmisión electrónica.

45 En la composición de fluororesina anteriormente mencionada, el contenido de PTFE anteriormente mencionado es de 0,01 a 3 partes en masa por 100 partes en masa del FEP.

50 Cuando es inferior a 0,01 partes en masa, no se puede producir el efecto de inhibir defectos de moldeo debido a la adición de PTFE; cuando es superior a 3 partes en masa, surge un problema, a saber con frecuencia ocurre rotura del recubrimiento debido a la dispersión insuficiente de PTFE en la etapa de moldeo de recubrimiento de cable eléctrico.

Un límite inferior preferido para el contenido de PTFE anterior es 0,03 partes en masa, un límite superior preferido del mismo es de 2 partes en masa y un límite superior más preferido del mismo es 1 parte en masa, por 100 partes en masa de FEP.

5 La composición de fluororesina según la invención tiene un contenido de metal alcalino inferior a 5 ppm sobre la base de materia sólida de la composición de resina.

Cuando dicho contenido es de 5 ppm o más sobre la base de materia sólida de la composición de resina, posiblemente pueden ocurrir decoloración y/o defectos de moldeo debido a la descomposición de la composición de fluororesina en el momento de moldeo a altas temperaturas.

10 Un límite superior preferido para el contenido anterior es 3 ppm, un límite superior más preferido del mismo es 1 ppm, sobre la base de materia sólida de la composición de resina.

15 En la presente descripción, el contenido de metal alcalino mencionado anteriormente es el valor medido mediante el método de calcinación. Para determinar el contenido anterior, excepto para el contenido del elemento potasio, el método de calcinación se llevó a cabo en las siguientes condiciones: se añadieron 2 g de una disolución acuosa de sulfato potásico 0,2% (en masa) y alrededor de 2 g de metanol a 2 g de la muestra, se calentó la mezcla a 580 °C durante 30 minutos para quemar la resina, el residuo obtenido se lavó con 20 ml de ácido clorhídrico 0,1 N (10 ml x dos veces) y el ácido clorhídrico 0,1 N utilizado para el lavado se sometió a medición en un espectrómetro de absorción atómica (Hitachi modelo Z-8100, espectrofotómetro de absorción atómica polarizado Zeeman). La determinación del contenido de elemento potasio se llevó a cabo en las mismas condiciones como mencionado anteriormente, excepto que se utilizó una disolución acuosa de sulfato sódico 0,2% (en masa) en lugar de disolución acuosa de sulfato potásico 0,2% (en masa).

20 La composición de fluororesina según la invención puede comprender además, adicionalmente al FEP y PTFE anteriormente mencionados, una o más cargas, estabilizantes y otros aditivos conocidos en la técnica, cada uno en una cantidad apropiada, siempre que el contenido de metal alcalino permanezca dentro del intervalo anteriormente mencionado.

25 La composición de fluororesina según la invención preferiblemente tiene un MFR de 10 a 60 g/10 minutos.

Cuando tiene un MFR dentro de tal intervalo, la composición de fluororesina anterior puede proporcionar cables eléctricos recubiertos con fluctuaciones menores en cuanto al diámetro del alambre, incluso cuando se lleva a cabo recubrimiento del cable eléctrico a alta velocidad. También se pueden recubrir cables eléctricos delgados mediante moldeo.

30 El MFR de la composición de fluororesina según la invención más preferiblemente es no inferior a 34 g/10 minutos y más preferiblemente no mayor que 45 g/10 minutos.

La fluororesina en la composición de fluororesina de la invención preferiblemente es una que está libre de o tiene un bajo contenido de grupos terminales térmicamente inestables tales como -COOH, -CH₂OH, -COF y -CONH₂ (tales grupos terminales se denominan en adelante como "grupos terminales inestables").

35 El número de grupos terminales inestables preferiblemente no es mayor que 50 por 1 x 10⁶ átomos de carbono. Cuando está en exceso de 50, posiblemente se causen defectos de moldeo. El número de grupos terminales inestables anteriormente mencionado más preferiblemente no es mayor que 20, aún más preferiblemente no mayor que 10. En la presente descripción, tal número de grupos terminales inestables es el valor obtenido mediante espectrometría de absorción infrarroja.

40 El número de grupos terminales inestables anteriormente mencionado se puede reducir mediante tal tratamiento de estabilización, como un tratamiento de fluoración, como mencionado más adelante.

45 La composición de fluororesina según la invención se obtiene mediante el método que comprende la etapa (1) de obtener un polvo de fluororesina cocoagulado mezclando entre sí una dispersión acuosa que contiene el FEP y una dispersión acuosa que contiene el PTFE, seguido de coagulación, la etapa (2) de extruir en estado fundido el polvo cocoagulado y la etapa (3) de someter el producto de extrusión a un tratamiento para estabilizar grupos terminales inestables en el PTFE y FEP.

La etapa (1) anteriormente mencionada es la etapa de mezclar entre sí una dispersión acuosa que contiene el FEP y una dispersión acuosa que contiene el PTFE, seguido de coagulación.

50 La concentración de sólidos de polímero en cada una de las dispersiones acuosas de polímeros anteriormente mencionadas no está particularmente restringida, pero se puede seleccionar adecuadamente según el tipo y la cantidad de cada polímero a ser utilizado. Preferiblemente, es del 1 al 70% en masa, más preferiblemente del 3 al 50% en masa.

El medio acuoso que constituye cada una de las dispersiones acuosas de polímeros anteriormente mencionadas puede ser cualquiera que contenga agua; por lo tanto, puede contener un disolvente orgánico soluble en agua tal como un alcohol soluble en agua, o puede no contener tal disolvente orgánico soluble en agua.

5 Para una dispersabilidad mejorada, cada una de las dispersiones acuosas de polímeros anteriormente mencionadas preferiblemente contiene uno o más de aquellos tensioactivos convencionales o similares conocidos en la técnica a un nivel dentro del intervalo que no afecte la moldeabilidad de la resina obtenida.

La cocoagulación puede efectuarse mediante cualquier método convencional apropiado, siempre que la relación de mezcla sea tal que el PTFE ascienda a 0,01 a 3 partes en masa por 100 partes en masa del FEP.

10 En la etapa de cocoagulación anterior, la mezcla obtenida mezclando las dos dispersiones acuosas de polímeros preferiblemente se ajusta hasta una concentración total de sólidos de polímero de 5 a 40% en masa.

El método de coagulación en la etapa de cocoagulación anterior no está particularmente restringido, pero se pueden mencionar, por ejemplo, el método de coagulación utilizando ácido nítrico, ácido clorhídrico o similares como un agente coagulante. También se puede hacer mención de la técnica que utiliza medios mecánicos tales como agitación, sin utilizar ningún agente coagulante.

15 El polvo húmedo recuperado después de la cocoagulación anteriormente mencionada preferiblemente se seca. El secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 240 °C durante 2 a 48 horas. En esa ocasión, también se pueden tomar tales medidas para promover el secado como reducciones en la presión y/o el paso de un gas seco.

20 La etapa (2) anteriormente mencionada es la etapa de extrusión en estado fundido el polvo cocoagulado obtenido en la etapa anterior (1).

La anterior etapa (2) se puede llevar a cabo en condiciones de extrusión apropiadamente seleccionadas de entre las condiciones de extrusión en las que generalmente es posible la peletización.

En la anterior etapa (2), la peletización se puede llevar a cabo utilizando un extrusor de dos tornillos, por ejemplo. Al llevar a cabo tal peletización, la temperatura del cilindro se ajusta preferiblemente a 280 hasta 430°C.

25 La composición de fluororesina según la invención se obtiene después de llevar a cabo la etapa (3) donde grupos terminales inestables en el PTFE y FEP anteriormente mencionados se someten a tratamiento de estabilización, adicionalmente a las etapas (1) y (2) anteriormente mencionadas. Este tratamiento de estabilización comprende poner en contacto los pellets de fluororesina obtenidos mediante la etapa (2) de extrusión en estado fundido anteriormente mencionada con un compuesto que contiene flúor para el tratamiento de estabilización.

30 El compuesto que contiene flúor es una fuente de radicales flúor que genera radicales flúor en condiciones de tratamiento de fluoración, y se selecciona de F₂ gas, CoF₃, AgF₂, UF₆, OF₂, N₂F₂, CF₃OF y fluoruros de halógeno (por ejemplo IF₅, ClF₃). Preferiblemente, la anterior etapa (3) comprende poner el PTFE y FEP en contacto con gas flúor.

35 El F₂ gas anteriormente mencionado puede ser uno que tenga una concentración del 100%, pero, desde el punto de vista de seguridad, preferiblemente se utiliza F₂ gas en una forma diluida del 5 al 50% en masa, más preferiblemente del 15 al 30% en masa, mezclando con un gas inerte. Como el gas inerte, se pueden mencionar nitrógeno gas, helio gas y argón gas, por ejemplo; desde el punto de vista económico, sin embargo, se prefiere el nitrógeno gas.

40 Las condiciones de tratamiento de fluoración no están particularmente restringidas, pero, en general, el tratamiento se puede llevar a cabo a una temperatura no superior al punto de fusión de la composición de fluororesina, preferiblemente 20 a 220 °C, más preferiblemente 100 a 200 °C. Tal tratamiento de fluoración generalmente se lleva a cabo durante 5 a 30 horas, preferiblemente 10 a 20 horas.

La composición de fluororesina según la invención preferiblemente tiene una tensión de fusión de 0,08 a 0,16 N.

Cuando la composición de fluororesina anterior tiene una tensión de fusión dentro del intervalo específico anterior, se puede inhibir el crecimiento de grumos diminutos de resina, incluso cuando se forman en la abertura de extrusión durante el moldeo por extrusión del recubrimiento del cable eléctrico, hasta formar grumos de un tamaño significativo.

45 Un límite inferior más preferido de la tensión de fusión anterior es 0,1 N.

La tensión de fusión anteriormente mencionada es el valor obtenido midiendo la tensión de fusión de una hebra obtenida utilizando un capilógrafo (reómetro capilar Rosand), alimentando aproximadamente 50 g de la resina a un cilindro con un diámetro interior de 15 mm a aproximadamente 385 °C y extruyendo la resina a través de un orificio con un diámetro interior de 2 mm y una longitud de 20 mm bajo una velocidad de cizallamiento de 36,5 (l/s).

5 La composición de fluororesina según la invención tiene una buena moldeabilidad y apenas causa defectos de moldeo y, adicionalmente, tiene buena resistencia térmica, resistencia química, resistencia a disolventes, propiedades aislantes y características eléctricas, entre otros, y por lo tanto se puede someter a la fabricación de diversos moldeos, tales como materiales de recubrimiento para cables eléctricos, cables eléctricos espumados, cables y alambres, tubos, películas, láminas, filamentos y así sucesivamente. Se puede utilizar adecuadamente en moldeo por extrusión de recubrimiento de cable eléctrico, entre otros.

10 La composición de fluororesina según la invención hace que sea posible reducir notablemente la incidencia de defectos de moldeo que hasta el momento han producido problemas, tales rotura del recubrimiento, salida de chispas, formación de grumos y fluctuaciones en la capacitancia, sin disminuir la velocidad de moldeo de recubrimiento en el moldeo por extrusión de recubrimiento de cables eléctricos.

15 Cuando la composición de fluororesina anteriormente mencionada se utiliza en el moldeo por extrusión de cables eléctricos espumados, en particular, se puede lograr una espumación (porosidad) uniforme y, por lo tanto, se pueden obtener cables eléctricos que muestran buena estabilidad de capacitancia y un estado de superficie muy bueno. Además, la composición es excelente en cuanto a la estabilidad de moldeo a alta velocidad y puede proporcionar cables eléctricos espumados más delgados. Esto presumiblemente es debido a que la mejora en la tensión hace difícil que ocurra ruptura de la espuma y hace difícil que se produzca inanición de la resina.

20 Un cable eléctrico recubierto que comprende un conductor nuclear y un recubrimiento hecho de la composición de resina fluorada de acuerdo con la invención sobre el conductor de núcleo también constituye un aspecto de la presente invención.

El cable eléctrico recubierto según la invención no está particularmente restringido, siempre que comprenda un conductor nuclear y el recubrimiento anteriormente mencionado; por lo tanto, por ejemplo, se pueden mencionar cables y alambres.

25 El cable eléctrico recubierto anteriormente mencionado es especialmente adecuado para uso como un cable aislado para comunicación, por ejemplo un cable de comunicación de datos tal como un cable LAN o un cable para conectar un ordenador a una unidad periférica; también es adecuado para uso como un cable plenum para cablear un espacio de ático (área plenum) en un edificio, por ejemplo.

Como el cable recubierto según la invención, también se pueden mencionar cables coaxiales, cables de alta frecuencia, cables planos, cables a prueba de calor y así sucesivamente.

30 El material del conductor nuclear en el cable eléctrico recubierto según la invención no está particularmente restringido, pero se pueden utilizar tales materiales conductores metálicos como cobre y plata.

El cable eléctrico recubierto según la invención preferiblemente tiene un tamaño del conductor nuclear de 2 a 80 mils de diámetro.

35 El recubrimiento en el cable eléctrico recubierto anteriormente mencionado no está particularmente restringido, siempre que esté basado en la composición de fluororesina según la invención. En particular, el FEP en la composición de fluororesina según la invención preferiblemente es un perfluoropolímero, más preferiblemente uno compuesto por unidades de TFE, unidades de HFP y unidades de PFVE, todavía más preferiblemente uno compuesto por unidades de TFE, unidades de HFP y unidades de PFVE y que tiene un punto de fusión no inferior a 240 °C y no superior a 280 °C.

El cable eléctrico recubierto anteriormente mencionado preferiblemente tiene un espesor de recubrimiento de 1,0 a 20 mils.

40 El cable eléctrico recubierto de la invención puede ser uno que comprende una capa adicional formada alrededor del recubrimiento anteriormente mencionado o uno del cual el conductor nuclear está recubierto con otra capa alrededor de la cual está formado el recubrimiento anteriormente mencionado.

45 La otra capa anteriormente mencionada no está particularmente restringida, pero puede ser una capa de resina realizada con una resina tal como un copolímero TFE/ PAVE, un copolímero basado en TFE/etileno, un polímero basado en fluoruro de vinilideno, una resina de poliolefina tal como polietileno [PE], o cloruro de polivinilo [PVC]. Desde el punto de vista de costes, se prefieren PE y PVC.

El espesor de la otra capa anterior no está particularmente restringido, pero puede ser 1 mil a 20 mils.

50 Un cable eléctrico recubierto que comprende un conductor nuclear y un recubrimiento hecho de la composición de resina fluorada de acuerdo con la invención sobre el conductor de núcleo también constituye un aspecto de la presente invención.

El recubrimiento del cable eléctrico espumado según la invención está hecho de la composición de fluororesina anteriormente mencionada y esta capa de recubrimiento es uniforme en cuanto al grado de espumación y es excelente en cuanto al estado de la superficie (suavidad de la superficie). Además, la composición es excelente en cuanto a la estabilidad de moldeo a alta velocidad y puede proporcionar cables eléctricos espumados más delgados.

5 El conductor nuclear, el espesor de la capa de recubrimiento y la otra capa opcional en el cable eléctrico espumado anteriormente mencionada son los mismos que el cable eléctrico recubierto anteriormente mencionado.

10 El cable eléctrico espumado anterior puede tener una estructura de recubrimiento en dos capas, con una capa no espumada insertada entre el conductor nuclear y la capa de recubrimiento espumado (estructura piel-espuma), una estructura de recubrimiento de dos capas con una capa no espumada formada como una capa exterior (estructura espuma-piel), o una estructura de recubrimiento de tres capas con una estructura piel-espuma adicionalmente recubierta con una capa no espumada como una capa exterior (estructura piel-espuma-piel).

15 La capa no espumada del cable eléctrico espumado anteriormente mencionado no está particularmente restringida, pero puede ser una capa de resina realizada con una resina tal como un copolímero TFE/PAVE, un copolímero basado en TFE/etileno, un polímero basado en fluoruro de vinilideno, una resina de poliolefina tal como polietileno [PE], o cloruro de polivinilo. Desde el punto de vista de unión interlaminar, la capa no espumada anteriormente mencionada preferiblemente se hace de FEP.

20 El cable eléctrico espumado anteriormente mencionado se puede producir de la misma manera como en la técnica convencional, excepto que el conductor nuclear está recubierto con la composición de fluororesina anteriormente mencionada. Condiciones de moldeo por extrusión preferidas se pueden seleccionar adecuadamente según la composición de la composición de resina a ser utilizada y el tamaño del conductor nuclear.

25 El agente de nucleación para la espumación a ser utilizado en la producción del cable eléctrico espumado anteriormente mencionado no está particularmente restringido pero se pueden mencionar, por ejemplo, grafito, fibras de carbono, sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de antimonio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, vidrio, talco, mica, cola de pescado, nitruro de boro (BN), nitruro de aluminio, fosfato cálcico y similares.

EFFECTOS DE LA INVENCION

La composición de fluororesina según la invención, que tiene la constitución anteriormente descrita, es excelente en moldeabilidad por extrusión y permite un recubrimiento por extrusión a alta velocidad.

30 El cable eléctrico recubierto y el cable eléctrico espumado según la invención, los recubrimientos de los cuales están hechos de la composición de fluororesina anteriormente mencionada, apenas tiene defectos de moldeo, son excelentes en cuanto a suavidad de la superficie y tienen buenas características eléctricas.

EJEMPLOS

MEJORES FORMAS PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

35 Los siguientes ejemplos, incluyendo los ejemplos comparativos, ilustran la invención en mayor detalle. Estos ejemplos y ejemplos comparativos, sin embargo, no son de ninguna manera limitativos del alcance de la invención.

A menos que se especifique lo contrario, "parte(s)" significa "parte(s) en masa".

Ejemplo de Producción 1 (Dispersión de homopolímero de PTFE)

40 Se cargó un autoclave de acero inoxidable de 100 litros equipado con un impulsor de ancla y un aislamiento para el ajuste de temperatura con 49 L de agua desionizada, 1,4 kg de una cera de parafina sólida con un punto de fusión 62 °C y 73 g de perfluorooctanoato de amonio [PFOA] y, con calentamiento a 85 °C, el sistema interior fue privado de oxígeno purgando con tres porciones de nitrógeno gas y dos porciones de tetrafluoroetileno [TFE] gas y, a continuación, se alimentó TFE al autoclave bajo presión hasta la llegada de la presión interna a 6,5 kg/cm²G. Entones, se alimentaron al autoclave una disolución acuosa de persulfato de amonio [APS] tal como preparada disolviendo 313 mg de APS en 330 ml de agua y una disolución acuosa de peróxido de disuccinóilo [DSP] tal como preparada disolviendo 5 g de DSP en 330 ml de agua, junto con TFE bajo presión para elevar la presión interior del autoclave hasta 8,0 kg/cm²G. Mientras que la reacción progresó de una manera acelerada, se alimentó TFE gas de manera continua a fin de mantener la temperatura de reacción a 85 °C y la presión interior del autoclave a 8,0 kg/cm²G.

En el punto temporal de llegada de la cantidad de TFE consumido por la reacción a 23,8 kg después de la adición de la disolución acuosa de APS, se interrumpió la alimentación de TFE y la agitación, y el gas interior del autoclave se

descargó inmediatamente hasta llegada a presión normal, y se extrajo el contenido (látex). El polímero tenía un diámetro promedio de partícula primaria de 300 nm.

Una porción del látex obtenido se evaporó hasta sequedad a 200 °C durante 1 hora, y la concentración de polímero se calculó en base a la materia sólida obtenida y se encontró que era del 32,5% en masa. El polímero tenía una gravedad específica estándar de 2,173.

Ejemplo de Producción 2 (Dispersión de PTFE modificado)

Se cargó el mismo dispositivo que el utilizado en el Ejemplo de Producción 1 con 49 L de agua desionizada, 1,6 kg de una cera de parafina sólida con un punto de fusión de 56°C y 50 g de PFOA y, con calentamiento a 70°C, el sistema interior fue privado de oxígeno purgando con tres porciones de nitrógeno gas y dos porciones de TFE gas y, a continuación, se alimentó TFE al autoclave bajo presión hasta la llegada de la presión interna a 7,0 kg/cm²G. Entonces, se alimentaron al autoclave 5 g de perfluoro(propil vinil éter) [PPVE] y, además, una disolución acuosa de APS tal como preparada disolviendo 187 mg de APS en 330 ml de agua y una disolución acuosa de DSP tal como preparada disolviendo 6 g de DSP en 330 ml de agua, junto con TFE bajo presión para elevar la presión interior del autoclave hasta 8,0 kg/cm²G. Mientras que la reacción progresaba de una manera acelerada, se mantuvo la temperatura de reacción a 70 °C y la velocidad de agitación a 280 rpm. Se alimentó de manera continua TFE para mantener siempre la presión interior del autoclave a 8,0 kg/cm² G.

En el punto temporal de llegada de la cantidad de TFE consumido por la reacción hasta 21,7 kg después de la adición de la solución acuosa de APS, se interrumpió la alimentación de TFE y la agitación, e inmediatamente se descargó el gas interior del autoclave hasta llegada de la presión interior a 2,0 kg/cm²G, y entonces se alimentó una mezcla de monómeros preparada de antemano y compuesta de clorotrifluoroetileno [CTFE] y TFE (contenido de CTFE 1,5 por ciento en moles), y la reacción se continuó a una presión interna de 8,0 kg/cm²G y una velocidad de agitación de 280 rpm. En el punto temporal de llegada del consumo de la mezcla de monómeros a 2,1 kg, se interrumpió la alimentación de la mezcla de monómeros y la agitación, y el gas interior del autoclave se descargó inmediatamente hasta llegada a presión normal, y se extrajo el contenido (látex). El polímero tenía un diámetro promedio de partícula primaria de 295 nm.

Una porción del látex obtenido se evaporó hasta sequedad a 200 °C durante 1 hora, y la concentración de polímero se calculó en base a la materia sólida obtenida y se encontró que era del 31,9% en masa. El polímero tenía una gravedad específica estándar de 2,171.

El polímero obtenido tenía un contenido de PPVE de 0,02% en masa y un contenido de CTFE de 0,09% en masa.

Ejemplo de Producción 3

Se purgó de antemano un autoclave horizontal de acero inoxidable (capacidad de 1000 L) equipado con un agitador y se cargó con 600 L de agua desionizada y 60 kg de una disolución acuosa de un tensioactivo fluorado (C₇F₁₅COONH₄) al 10% (en masa), seguido por tres repeticiones de una sustitución de nitrógeno y procedimiento de evacuación. Entonces, se cargó el autoclave con 100 kg de monómero de HFP y además con una mezcla de monómeros compuesta de TFE y HFP (TFE:HFP = 86:14 (% en masa)) y, con agitación a una velocidad de agitación de 200 rpm, la temperatura se elevó gradualmente hasta llegada de la temperatura de la atmósfera interior del autoclave hasta 95 °C y la presión se elevó hasta 1,5 MPaG. La reacción se inició alimentando 70 kg de una disolución acuosa de APS al 10% (en masa) como iniciador de polimerización. La mezcla de monómeros anteriormente mencionada se alimentó de manera continua para mantener la presión interior del sistema de reacción a 1,5 MPaG. Después de 30 minutos desde el comienzo de la polimerización, se interrumpió la agitación, y se descargó el gas interior del autoclave hasta llegada a presión normal, con lo cual se finalizó la reacción de polimerización; se obtuvo una emulsión/dispersión binaria de polímeros TFE/HFP con una concentración de sólidos de polímeros del 4,5% en masa.

Por separado, se purgó con antelación el mismo autoclave de acero inoxidable como utilizado anteriormente y se cargó con 600 L de agua desionizada y 20 kg de la emulsión/dispersión de polímeros binaria anteriormente mencionada, seguido por tres repeticiones de una sustitución de nitrógeno y procedimiento de evacuación. A continuación, el autoclave se cargó con 138 kg de monómero de HFP y entonces con 4 kg de PPVE y, con agitación a una velocidad de agitación de 200 rpm, la temperatura se elevó gradualmente hasta llegada de la temperatura atmosférica interior del autoclave hasta 95 °C y la presión se elevó hasta 4,2 MPaG alimentando una mezcla de monómeros compuesta de TFE y HEP (TFE:HFP = 87,3:12,7 (% en masa)) bajo presión. La reacción de polimerización se inició alimentando 2,8 kg de una disolución acuosa de APS al 10% (en masa) como iniciador de polimerización. Después del inicio de la reacción, se alimentó de manera continua una disolución acuosa de APS al 10% (en masa) a una velocidad de 22 g/minuto. Durante la reacción, cuando la cantidad de la mezcla de monómeros anterior alcanzó el 25% en masa, 50% en masa y 75% en masa de la cantidad total de monómeros alimentados, cada vez se alimentaron 180 g de PPVE. La anterior mezcla de monómeros se alimentó de manera continua para mantener la presión interior del sistema a 4,2 MPaG. Después de 51 minutos desde el comienzo de la polimerización, se finalizó la alimentación de la disolución acuosa de APS al 10% (en

masa), se interrumpió la agitación y se descargó el gas interior del autoclave hasta llegada a presión normal, con lo cual se finalizó la reacción de polimerización.

5 Una porción de la emulsión/dispersión terpolimérica TFE/HFP/PPVE (látex) obtenida se evaporó hasta sequedad a 200 °C durante 1 hora, y la concentración de polímero se calculó en base a la materia sólida obtenida y se encontró que era del 20,2% en masa.

El polímero obtenido tenía un MFR de 35,7 g/10 minutos, un ratio de composición (% en masa) de TFE/HFP/PPVE = 87,6/11,5/0,9 y un punto de fusión de 257°C.

Los datos para los polímeros obtenidos en los Ejemplos de Producción se obtuvieron mediante los métodos descritos a continuación.

10 1. Índice de fluidez [MFR]

El MFR se determinó de acuerdo con ASTM D 1238-98 utilizando un evaluador de índice de fusión (producto de Toyo Seiki Seisakusho). Por lo tanto, se alimentaron alrededor de 6 g de la resina en un cilindro mantenido a 372 °C, se dejó reposar allí durante 5 minutos para equilibrar la temperatura y después se extruyó a través de un orificio con un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm bajo una carga de pistón de 5 kg, y la masa (g) de la resina recogida por 15 unidad temporal (generalmente de 10 a 60 segundos). Se llevaron a cabo tres mediciones con la misma muestra, y se reportó como el valor medido la media de los tres valores expresada en términos de la cantidad extruida por 10 minutos (es decir, en g/10 minutos).

2. Gravedad específica estándar [SSG]

La SSG se midió mediante el método de desplazamiento de agua de acuerdo con ASTM D 4895-89.

20 3. Punto de fusión

Se utilizó un calorímetro de barrido diferencial [DSC] (producto de Seiko). La temperatura se elevó a una velocidad de programación de 10°C/minuto, se registró el pico de fusión y se reportó la temperatura correspondiente al valor máximo como el punto de fusión.

4. Temperatura de descomposición térmica del 1% (en peso)

25 Se utilizó un analizador termogravimétrico [TGA] (producto de Shimadzu). Se elevó la temperatura a una velocidad de programación de 10 °C/minuto, se registraron las pérdidas de peso y se reportó la temperatura a la cual la pérdida de peso ascendía a 1% (en peso) como la temperatura de descomposición térmica del 1% (en peso).

5. Composición

La composición se determinó utilizando un espectrómetro de absorción infrarroja (Perkin Elmer modelo 1760).

30 El contenido de CTFE se definió como el porcentaje en valor de masa en el polímero como obtenido multiplicando por 0,58 el ratio de la absorbancia a 2360 cm⁻¹ con respecto a la absorbancia a 957 cm⁻¹ en las bandas de absorción del espectro infrarrojo, y el contenido de PPVE se definió como el porcentaje en valor de masa en el polímero como obtenido multiplicando por 0,95 el ratio de la absorbancia a 2360 cm⁻¹ para la absorbancia a 995 cm⁻¹ en las bandas de absorción del espectro infrarrojo.

35 6. Diámetro promedio de partícula primaria

El diámetro promedio de partícula primaria se determinó midiendo la transmitancia, por unidad de longitud, de luz proyectada en la longitud de onda de 500 nm a través de un látex de polímero diluido con agua hasta un contenido de sólidos del 0,22% en masa y comparando el resultado de la medición con una curva de trabajo que muestra la relación entre el diámetro promedio de partícula primaria basado en el número de PTFE y la transmitancia anterior, como 40 obtenidos de antemano mediante mediciones de diámetros en una determinada dirección en fotomicrografos de transmisión electrónica.

7. Determinación del número de grupos terminales

Los ensayos y análisis se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de absorción infrarroja (modelo Perkin Elmer 1760) y Perkin Elmer Spectrum para Windows (marca registrada) versión: 1.4C.

45 La resina se moldea por compresión a una temperatura de 300 °C para dar una película que tiene un espesor de 250 a 300 µm. El espectro de absorción infrarroja de esta película se mide y la especie del grupo terminal se determina mediante comparación del espectro con el espectro infrarrojo de una muestra que no contiene ninguno de los grupos

terminales que se dan en esa película, y se calculan los números de los respectivos grupos terminales a partir del espectro diferencial entre ambos espectros utilizando la siguiente ecuación.

$$\text{Número de grupos terminales (por } 10^6 \text{ átomos de carbono)} = I \cdot k/t$$

I: absorbancia

5 k: factor de corrección

t: grosor de la película (mm)

A continuación se muestran los factores de corrección para los tipos de grupo terminal deseados. Estos factores de corrección se determinan a partir de los espectros de absorción infrarroja de compuestos modelo para calcular los números de los respectivos grupos terminales por 10^6 átomos de carbono. Los espectros de absorción infrarroja se miden escaneando 32 veces utilizando un espectrómetro de absorción infrarroja (Perkin Elmer modelo 1760).

[Tabla 1]

Grupo terminal	Número de onda de absorción (cm^{-1})	Factor de corrección
COF	1883	388
COOH (libre)	1815	440
COOH (enlazado)	1775	440
CONH ₂	3438	480
CH ₂ OH	3648	2300

Ejemplo 1

15 La emulsión/dispersión terpolimérica TFE/HFP/PPVE (en lo sucesivo, esta emulsión/dispersión a veces se denomina "dispersión de FEP") obtenida en el Ejemplo de Producción 3 se transfirió a un autoclave de 3000 L equipado con un agitador y la concentración de materia sólida polimérica se ajustó al 10% en masa añadiendo agua desionizada con agitación. A continuación, se añadió la dispersión de PTFE obtenida en el Ejemplo de Producción 1 con agitación en una cantidad de 0,07 partes por 100 partes del terpolímero TFE/HFP/PPVE anteriormente mencionado sobre la base de materia sólida. Entonces, se añadieron 40 kg de ácido nítrico al 60% a la mezcla, se permitió producirse coagulación a una velocidad de agitación de 40 rpm y, después de separación en una fase sólida y una fase líquida, se eliminó la fase acuosa. El sólido se lavó con agua desionizada y el polvo blanco así obtenido se privó de agua en un horno de convección a 170 °C durante 20 horas para dar un perfluoropolímero (A) como un polvo blanco.

25 Entonces, este polímero de perfluoropolímero blanco (A) se peletizó en estado fundido en una extrusora de doble husillo (producto de Japan Steel Works). Esta extrusora tiene un diámetro de husillo de 32 mm con L/D = 52,5 y está constituido por una zona de alimentación, zona de plastificación, zona de ventilación y zona de medición, en este orden desde el lado de la alimentación de materia prima. Se obtuvieron pellets de resina alimentando la materia prima al extrusor a una velocidad de revolución del husillo de 200 rpm y una velocidad de alimentación de 15 kg/hora. Los pellets se pusieron en contacto adicionalmente con gas flúor diluido al 25% (en volumen) con gas nitrógeno a una temperatura de 200 °C durante 18 horas, obteniendo así una composición de fluororesina.

30 Además, la composición de fluororesina obtenida fue sometida al punto de fusión, a la temperatura de descomposición térmica del 1% (en peso) y mediciones MFR mediante los métodos respectivamente mencionados anteriormente y, además, fue sometida a la siguiente medición.

(Tensión de fusión)

35 Se utilizó un capilógrafo (producto de Rosand). Se alimentaron aproximadamente 50 g de la resina a un cilindro que tenía un diámetro interior de 15 mm y se mantuvo a $385 \pm 0,5^\circ\text{C}$, se permitió reposar allí durante 10 minutos para hacer la temperatura de la composición de fluororesina uniforme y luego se extruyó a través de un orificio con un diámetro interior de 2 mm (no superando el error 0,002 mm) y una longitud de 20 mm a una velocidad de cizallamiento de 36,5 (l/s) para proporcionar una hebra.

40 Además, la hebra anterior se hizo pasar a través de una polea situada justo debajo de la abertura del orificio a una distancia de 45 cm, se elevó empujada hacia arriba de manera oblicua con un ángulo de 60° y se enrolló alrededor de un rodillo dispuesto casi a la misma altura que la abertura del orificio. El valor máximo entre los valores de tensión medidos en condiciones tales que la velocidad de despegue del rodillo se elevó desde 5 m/minuto hasta 500 m/minuto a lo largo de 5 minutos se reportó como la tensión de fusión.

ES 2 628 059 T3

Entonces, utilizando la composición de fluororesina obtenida anteriormente como el recubrimiento, se llevó a cabo el recubrimiento de cable eléctrico y se evaluó en línea el comportamiento de moldeo durante el moldeo por extrusión de recubrimiento de cables eléctricos de la siguiente manera.

Las condiciones de moldeo de recubrimiento de cables eléctricos fueron como sigue.

- 5 (1) Conductor nuclear: alambre de cobre recocido AWG (American Wire Gauge) 24, diámetro del conductor nuclear 20,1 mils
- (2) Grosor del recubrimiento: 7,2 mils
- (3) Diámetro del cable eléctrico recubierto: 34,5 mils
- (4) Velocidad de despegue del cable: 2000 pies/minuto
- 10 (5) Condiciones de moldeo en estado fundido (extrusión):
- Diámetro del husillo del cilindro = 2 pulgadas
 - Máquina de moldeo mediante extrusión de un solo husillo con $L/D = 30$
 - Troquel (diámetro interior)/punta (diámetro exterior) = 0,345 pulgadas/0,187 pulgadas
 - Temperaturas preestablecidas en la extrusora: zona de cilindro Z1 (340 °C), zona de cilindro Z2 (360 °C), zona de cilindro Z3 (370 °C), zona de cilindro Z4 (385 °C), zona de cilindro Z5 (390 °C), zona de abrazadera (400 °C), zona de adaptador (410 °C), zona de cruceta (415 °C), zona de troquel (415 °C); la temperatura de precalentamiento del conductor nuclear se preestableció a 140 °C.
 - Longitud del cono de fundición en estado fundido en moldeo = 3,7 a 4,0 mm
1. Medición de salida de chispas
- 20 Después de enfriar en una zona de enfriamiento mediante aire y una zona de enfriamiento mediante agua, de aproximadamente 10 m de longitud, se determinó el número de sitios no recubiertos con la resina como la frecuencia de aparición de chispas durante 3 horas de moldeo a un voltaje de medición de 2,5 kV utilizando un detector de chispas (modelo HF-20-H, producto de Clinton Instrument Company).
2. Medidas de tamaño de protuberancias (altura) y frecuencia de incidencia
- 25 Utilizando un detector de protuberancias, KW32TRIO (producto de Zumbach), se midió la frecuencia de incidencia de protuberancias con un tamaño no inferior a 10 mils como formadas durante 3 horas de moldeo.
3. Medición de fluctuación de diámetro del cable
- Utilizando un instrumento de medición de diámetro exterior, ODAC 15XY (producto de Zumbach), se llevaron a cabo mediciones de diámetro exterior (D. e.) durante 3 horas y se calculó la fluctuación en términos de índice de capacidad del proceso [Cp]. El límite superior del diámetro de cable (USL) se preestableció en el diámetro del cable eléctrico recubierto anteriormente mencionado de 34,5 mils más 0,5 mils y el límite inferior (LSL) en el diámetro del cable eléctrico recubierto anteriormente mencionado menos 0,5 mil, utilizando USYS 2000 (producto de Zumbach), y se analizó el Cp a partir de los datos de diámetro exterior obtenidos.
- 30 4. Medición de la fluctuación de la capacitancia
- Utilizando un instrumento de medición de capacitancia, CAPAC HS (tipo: MR20.50HS, producto de Zumbach), se llevaron a cabo mediciones durante 3 horas y se calculó la fluctuación en términos de índice de capacidad del proceso [Cp]. Se analizó el Cp almacenando datos sucesivamente en USYS 2000 (producto de Zumbach), preestableciendo el límite superior (USL) en +1,0 (pf/pulgada) y el límite inferior (LSL) a -1,0 (pf/pulgada).
- 35 5. Alcance de rebaba del troquel
- 40 El alcance se juzgó mediante observación visual durante 3 horas de moldeo. Los criterios de evaluación fueron los siguientes.
- | | |
|-----------|---|
| Muy poco | Ninguna rebaba del troquel o sustancialmente no confirmable |
| Ocasional | Rebaba del troquel confirmable a veces |
| Frecuente | Rebaba del troquel confirmable frecuentemente |

Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 de la misma manera, excepto que la dispersión de PTFE se añadió en una cantidad, sobre la base de materia sólida, de 0,15 partes por 100 partes del terpolímero TFE/HFP/PPVE. La composición de fluororesina así obtenida se sometió a evaluación del moldeo de recubrimiento de cables eléctricos.

5 Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 de la misma manera excepto que la dispersión de FEP utilizada era una con un MFR de 43 g/10 minutos. La composición de fluororesina así obtenida se sometió a evaluación del moldeo de recubrimiento de cables eléctricos.

Ejemplo 4

10 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 de la misma manera excepto que la dispersión de FEP utilizada fue la obtenida en el Ejemplo de Producción 2. La composición de fluororesina así obtenida se sometió a evaluación del moldeo de recubrimiento de cables eléctricos.

Ejemplo Comparativo 1

15 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 de la misma manera excepto que se omitió la adición de la dispersión de PTFE. La composición de fluororesina así obtenida se sometió a evaluación del moldeo de recubrimiento de cables eléctricos.

Ejemplo Comparativo 2

20 La dispersión de PTFE obtenida en el Ejemplo de Producción 1 se transfirió a un recipiente de coagulación de acero inoxidable equipado con un impulsor de ancla y una placa deflectora, se añadió agua para reducir la densidad específica de la dispersión de PTFE hasta 1,075, se ajustó la temperatura a 20°C e, inmediatamente después, se añadió ácido nítrico al 60% y, al mismo tiempo, se agitó la mezcla para coagular el polímero. El polímero se separó del agua mediante filtración, se colocó de nuevo en agua mediante adición del mismo para lavarlo y para el ajuste simultáneo del tamaño de partícula, entonces se separó del agua mediante filtración y se secó a 140°C durante 24 horas para proporcionar un polvo fino de PTFE.

25 El polvo fino de PTFE obtenido tenía una densidad aparente de 0,44 g/ml y tenía un diámetro de partículas secundarias promedio de 475 µm.

Por separado, se obtuvo un polvo blanco de perfluoropolímero (B) (terpolímero TFE/HFP/PPVE) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se omitió la adición de la dispersión de PTFE.

30 Entonces, se cargó un mezclador de polvo equipado con un agitador y un bloque de amasado con el polvo blanco de perfluoropolímero (B) y el polvo fino de PTFE anteriormente mencionado en una cantidad, sobre la base de materia sólida, de 0,07 partes por 100 partes del primero y, después de 30 minutos de mezclado preliminar, la mezcla se peletizó de la misma manera que en el Ejemplo 1. La composición de fluororesina así obtenida se sometió a evaluación del moldeo de recubrimiento de cables eléctricos.

Ejemplo Comparativo 3

35 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 de la misma manera excepto que se omitió el tratamiento de fluoración y que se añadió Na₂CO₃ hasta una concentración final de 30 ppm y se llevó a cabo tratamiento térmico en húmedo mediante el mismo método como descrito en la Publicación Internacional WO 2006/123694. La composición de fluororesina así obtenida se sometió a evaluación del moldeo de recubrimiento de cables eléctricos.

Ejemplo 5

40 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 de la misma manera excepto que, después de la peletización en estado fundido, los pellets se pusieron en contacto con gas flúor al 25% (en volumen) diluido con nitrógeno gas a una temperatura de 200 °C durante 3 horas. La composición de fluororesina así obtenida se sometió a evaluación del moldeo de recubrimiento de cables eléctricos.

Los resultados obtenidos en cada ejemplo y en cada ejemplo comparativo se muestran en la Tabla 2.

45

[Tabla 2]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo 5
PTFE incorporado	Especies	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 2	No añadido	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 1
	Nivel de adición (% en masa, en relación a FEP)	0,07	0,15	0,07	0,07		0,07	0,07	0,07
	Gravedad específica estándar (SSG) de PTFE	2,173	2,173	2,173	2,171		2,173	2,173	2,173
	Diámetro de partícula de PTFE (nm)	300	300	300	295			300	300
	Punto de fusión (°C)	257	257	257	257	257	257	257	257
	Temperatura de descomposición térmica del 1% (°C)	440	440	440	440	440	440	425	440
	MFR (g/10 minutos)	35	35	43	35	35	35	35	35
	Tensión de fusión (N)	0,13	0,15	0,13	0,13	0,07	No medible debido a rotura de la resina	0,13	0,13
	Número de grupos terminales térmicamente inestables	6 10 0 0	4 10 0 0	7 11 0 0	3 6 0 0	5 11 0 0	5 13 0 0	No medido No medido No medido No medido	18 40 0 0
	Frecuencia de formación de protuberancias (número/3 horas)	2	1	1	2	8	10	5	4
Resultados de la evaluación del moldeo de cables eléctricos	Incidencia de rebabas del troquel	Muy poco	Muy poco	Muy poco	Muy poco	Ocasional	Frecuente	Ocasional	Ocasional
	Estabilidad del diámetro del cable (Cp)	1,6	1,4	1,6	1,5	1,4	0,8	1,1	1,2
	Estabilidad de la capacitancia (Cp)	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	0,5	0,8	1,0
	Frecuencia de salida de chispas (número/3 horas)	8	7	6	8	30	>100	13	15

A partir de los resultados del punto de fusión y de la temperatura de descomposición térmica del 1% (en peso), se reveló que las composiciones de fluororesina de acuerdo con la invención eran superiores en cuanto a resistencia térmica.

5 Para todos los cables eléctricos obtenidos en los Ejemplos 1 a 4, se encontró que la frecuencia de formación de protuberancias y la frecuencia de salida de chispas eran reducidas, la incidencia de rebaba del troquel era muy pequeña y la estabilidad del diámetro del cable y la estabilidad de la capacitancia eran buenas.

Ejemplo 6

10 Se mezclaron entre sí los pellets de masterbatch, preparados mezclando la composición de fluororesina obtenida en el Ejemplo 1 con nitruro de boro (BN, grado SHP-325, diámetro promedio de partícula de 10,3 μm ; producto de Carborundum Corp.) a una concentración de nitruro de boro del 7,5% en masa y los pellets de la composición de fluororesina obtenidos en el Ejemplo 1, en una relación de mezcla de pellets de masterbatch/pellets del Ejemplo 1 = 1: 9 y la mezcla se utilizó para moldeo de cable eléctrico espumado bajo las siguientes condiciones.

Las condiciones de moldeo de recubrimiento de cables eléctricos fueron como sigue.

- (1) Conductor nuclear: alambre de cobre recocido, diámetro del conductor nuclear 0,7 mm
- (2) Grosor del recubrimiento: 0,2 mm
- 15 (3) Diámetro del cable eléctrico recubierto: 1,1 mm
- (4) Velocidad de despegue del cable: 1000 pies/minuto
- (5) Presión de introducción de nitrógeno: 34,0 MPa
- (6) Condiciones de moldeo en estado fundido (extrusión):
 - Diámetro del husillo del cilindro = 35 mm
 - 20 – Máquina de moldeo mediante extrusión de un solo husillo con L/D = 30
 - Troquel (diámetro interior)/punta (diámetro exterior) = 4,7 mm/2,2 mm
 - Temperaturas preestablecidas en la extrusora: zona de cilindro Z1 (330°C), zona de cilindro Z2 (340°C), zona de cilindro Z3 (345°C), zona de cilindro Z4 (350°C), zona de cilindro Z5 (350 °C), zona de abrazadera (340 °C), zona de adaptador (340 °C), zona de cruceta (335 °C), zona de troquel (330 °C); la temperatura de precalentamiento del conductor nuclear se preestableció en 140 °C.
 - 25 – Longitud del cono de fundición en estado fundido en moldeo = 2,0 a 2,5 mm

30 El moldeo de cable eléctrico espumado se llevó a cabo de manera continua durante 1 hora, y se realizaron mediciones/observaciones de salida de chispas, fluctuación del diámetro del cable, fluctuación de la capacitancia y ocurrencia de rebabas en el troquel, de la misma manera que la mostrada en el Ejemplo 1. Además, se determinó la velocidad de espumación y el diámetro promedio de burbuja del cable eléctrico espumado obtenido mediante los métodos descritos a continuación y se observó el estado de la superficie.

1. Tasa de espumación

35 Se despegó el recubrimiento del cable eléctrico espumado del conductor nuclear a lo largo de una distancia de aproximadamente 50 cm, se calculó el volumen del mismo a partir del diámetro exterior, el diámetro interior y la longitud del mismo, se midió la masa del mismo, y se calculó la gravedad específica ($d: \text{g/cm}^3$) a partir del cociente (masa anterior/ volumen anterior).

Utilizando la gravedad específica real ($2,15 \text{ g/cm}^3$) del FEP no espumado, se calculó la tasa de espumación de acuerdo con la siguiente fórmula.

$$\text{Tasa de espumación} = (1 - d/2,15) \times 100 (\%)$$

40 2. Diámetro promedio de burbuja

Se fotografiaron imágenes SEM de secciones transversales del cable eléctrico, se midieron diámetros de burbujas y se determinó el diámetro promedio de burbuja en términos de su media aritmética.

3. Estado de la superficie

Se exploró la superficie del cable eléctrico recubierto con una mano desnuda y se evaluó en términos de la incidencia de protuberancias (proyecciones) tal como se sentía con la mano. Los criterios de evaluación se muestran a continuación.

Muy bien Ninguna protuberancia

Bien Un número reducido de protuberancias

5 Pobre Un número bastante elevado de protuberancias

Ejemplo 7

Se llevó a cabo el moldeo de cable eléctrico espumado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6 de la misma manera excepto que se utilizaron los pellets de la composición de fluororesina del Ejemplo 3.

Ejemplo Comparativo 4

10 Se llevó a cabo el moldeo de cable eléctrico espumado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6 de la misma manera excepto que se utilizaron los pellets de la composición de fluororesina del Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo Comparativo 5

Se llevó a cabo el moldeo de cable eléctrico espumado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6 de la misma manera excepto que se utilizaron los pellets de la composición de fluororesina del Ejemplo Comparativo 3.

15 Ejemplo 8

Se llevó a cabo el moldeo de cable eléctrico espumado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6 de la misma manera excepto que se utilizaron los pellets de la composición de fluororesina del Ejemplo 5.

Los resultados obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos de moldeo de cable eléctrico espumado se muestran en la Tabla 3.

20

[Tabla 3]

Especies		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 8	
PTFE incorporado	Nivel de adición (% en masa, en relación a FEP)	0,07	0,07	No añadido	0,10	0,07	
	Gravedad específica estándar (SSG) de PTFE	2,173	2,173		2,173	2,173	
Propiedades físicas de la composición de fluororesina	Diámetro de partícula de PTFE (nm)	300	300	257	425	300	
	Punto de fusión (°C)	257	257			257	257
	Temperatura de descomposición térmica del 1% (°C)	440	440	440	440	440	
	MFR (g/10 minutos)	35	43	35	35	35	
	Tensión de fusión (N)	0,13	0,13	0,07	0,13	0,13	
	Número de grupos terminales térmicamente inestables	-COOH	6	7	5	No medido	18
		-COF	10	11	11	No medido	40
		-CH ₂ OH	0	0	0	No medido	0
		-CONH ₂	0	0	0	No medido	0
	Resultados de la evaluación del moldeado de cables eléctricos	Incidencia de rebabas del troquel	Muy poco	Muy poco	Frecuente	Ocasional	Ocasional
Estabilidad del diámetro del cable (Cp)		1,3	1,4	0,8	0,9	1,1	
Estabilidad de la capacitancia (Cp)		1,2	1,3	0,7	0,8	1,0	
Frecuencia de salida de chispas (número/3 horas)		3	4	27	8	7	
Tasa de espumación (%)		25	24	25	25	26	
Diámetro promedio de burbuja (µm)		22	21	31	25	25	
Estado de la superficie		Muy bien	Muy bien	Pobre	Bien	Bien	

Para todos los cables eléctricos espumados de los Ejemplos 6 y 7, se reveló que la incidencia de rebabas del troquel era muy reducida y que la estabilidad del diámetro del cable y la estabilidad de la capacitancia eran buenas. También se encontró que el diámetro promedio de la burbuja era pequeño a pesar de la tasa de espumación equivalente y que el estado de la superficie del cable eléctrico era muy bueno.

5

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La composición de fluororesina de la invención, que tiene la constitución anteriormente mencionada, es excelente en moldeabilidad por extrusión y permite un recubrimiento por extrusión a alta velocidad. Por lo tanto es útil como un recubrimiento para cables eléctricos recubiertos, especialmente cables eléctricos espumados.

10

El cable eléctrico recubierto y el cable eléctrico espumado según la invención, los recubrimientos de los cuales están hechos de la composición de fluororesina anteriormente mencionada, apenas tiene defectos de moldeo y tienen buenas características eléctricas. Entre ellos, el cable eléctrico espumado tiene un buen estado de la superficie (suavidad de la superficie) y es uniforme en capacitancia y excelente en características eléctricas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fluororesina que comprende
 - un copolímero [FEP] basado en tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno,
 - 0,01-3 partes en peso por 100 partes en peso del FEP de un politetrafluoroetileno [PTFE] que tiene una gravedad específica estándar de 2,15-2,30, medida mediante el método de sustitución de agua de acuerdo con ASTM D 4895-89, donde el contenido de metal alcalino, basado en la materia sólida de la composición de resina, es < 5 ppm, medido mediante el método de calcinación definido en la presente memoria descriptiva,
 - y dicha composición es obtenible mediante un método que comprende las etapas de
 - (1) obtener un polvo de fluororesina co-coagulado mezclando entre sí una dispersión acuosa que contiene el FEP y una dispersión acuosa que contiene el PTFE, seguido de coagulación,
 - (2) extruir en fusión el polvo co-coagulado, y
 - (3) someter grupos terminales inestables en el PTFE y FEP a tratamiento de estabilización, que comprende poner en contacto los pellets de fluororesina obtenidos en la etapa (2) con un compuesto que contiene flúor, el compuesto que contiene flúor es una fuente de radicales flúor que genera radicales flúor en condiciones de tratamiento de fluoración y se selecciona de F₂ gas, CoF₃, AgF₂, UF₆, OF₂, N₂F₂, CF₃OF y fluoruros de halógeno.
2. La composición de fluororesina de la reivindicación 1, donde la etapa de tratamiento de estabilización (3) comprende poner el PTFE y FEP en contacto con gas flúor.
3. La composición de fluororesina de la reivindicación 1 o 2 que contiene ≤ 50 grupos terminales inestables por cada 1 x 10⁶ átomos de carbono, determinado mediante espectrometría de absorción infrarroja tal como se define en la presente memoria descriptiva.
4. La composición de fluororesina de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que tiene un índice de fluidez [MFR] a 372 °C de 10-60 g/10 min., medido de acuerdo con ASTM D 1238-98.
5. La composición de fluororesina de la reivindicación 4 donde el MFR es 34-60 g/10 min.
6. La composición de fluororesina de la reivindicación 5 donde el MFR es 34-45 g/10 min.
7. La composición de fluororesina de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el PTFE tiene un diámetro promedio de partícula primaria de 50-800 nm, determinado midiendo la transmitancia, por unidad de longitud, de la luz proyectada a una longitud de onda de 500 nm a través de un látex de polímero diluido con agua hasta un contenido de sólidos del 0,22 % en peso y comparando el resultado de la medición con una curva de trabajo que muestra la relación entre el diámetro promedio de partícula primaria basado en el número de PTFE y la transmitancia anterior tal como obtenida de antemano mediante mediciones de diámetros en determinada dirección en fotomicrografos de transmisión electrónica.
8. Un cable eléctrico recubierto que comprende un conductor nuclear y, sobre el conductor nuclear, un recubrimiento hecho de la composición de la fluororesina de cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
9. Un cable eléctrico espumado que comprende un conductor nuclear y, sobre el conductor nuclear, un recubrimiento hecho de la composición de la fluororesina de cualquiera de las reivindicaciones 1-7.