

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 833**

51 Int. Cl.:

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2004 PCT/JP2004/008452**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2004 WO04110756**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2004 E 04745993 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 1640155**

54 Título: **Cuerpo formado de resina laminada, método para producir un cuerpo formado de resina laminada y artículo de múltiples capas**

30 Prioridad:

17.06.2003 JP 2003172257

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

12.03.2018

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:

INABA, TAKESHI

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 658 833 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

Cuerpo formado de resina laminada, método para producir un cuerpo formado de resina laminada y artículo de múltiples capas

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una pieza moldeada de resina laminada y a un método de producción de la misma, así como a un artículo moldeado de múltiples capas que comprende la pieza moldeada de resina laminada.

10

Técnica anterior

Las fluororresinas son excelentes en características tales como resistencia química, antiadherencia, propiedades de barrera a los gases, resistencia a la elución, propiedades antiincrustantes y resistencia bacteriana y, por tanto, se usan para el uso de tubos de transporte de productos químicos líquidos, tubos para alimentar recubrimientos, tubos para bebidas y otros tubos para uso industrial. Sin embargo, puesto que son costosos, se han propuesto tubos laminados que comprenden una capa de fluororresina y una capa de una de diversas resinas termoplásticas que cubre la superficie periférica exterior de la capa de fluororresina.

15

Se dice que las piezas moldeadas de resina laminada que son el resultado de la laminación de una capa de resina de poliamida con una capa de fluororresina son adecuadas para su uso como artículos moldeados de múltiples capas que se requiere que tengan buenas características mecánicas y baja permeabilidad para productos químicos líquidos, tales como disolventes y combustibles, que pueden provocar el deterioro de la resina de poliamida, por ejemplo, tubos o tubos flexibles de tuberías de combustible de automóviles.

20

En cuanto a tubos de múltiples capas cuya capa exterior está hecha de una resina de poliamida, estando la capa interior hecha de una fluororresina, se ha propuesto que los tubos se irradian para introducir estructuras reticuladas entre moléculas de ambas capas y, por tanto, garantizar la adhesión entre la capa de resina de poliamida y la capa de fluororresina (véase, por ejemplo, el documento JP-A-H05-008353). Sin embargo, para poner en práctica esta tecnología, es indispensable introducir equipos costosos y, además, las etapas de procedimiento se vuelven complicadas; esto es un gran problema desde el punto de vista de la productividad.

25

Sobre la idea de que las propias fluororresinas deben mejorarse para permitir el empleo de la técnica de coextrusión de excelente productividad, se han propuesto diversos materiales de fluororresina. Como uno de ellos, se ha divulgado un polímero etilénico que contiene un grupo carbonato y/o haloformilo y que contiene flúor, como fluororresina para su uso en la producción de materiales laminados junto con una resina de poliamida (véase, por ejemplo, el documento WO99/045044).

30

Sin embargo, para su uso como tubos de transporte de productos químicos líquidos, tubos para alimentar recubrimientos, tubos para bebidas u otros tubos para uso industrial o determinados tubos de combustible, tales materiales laminados de resina hechos de una capa de resina de poliamida y una capa de fluororresina no son satisfactorios en cuanto a flexibilidad y, ya que la resina de poliamida es una resina cristalina, se topa con el problema de baja transparencia en los campos de aplicación en los que se requiere visibilidad desde el exterior.

35

Por otro lado, elastómeros termoplásticos tales como elastómeros a base de poliuretano tienen características similares a las de cauchos vulcanizados y, al mismo tiempo, pueden moldearse de la misma manera que resinas termoplásticas comunes y, además, son excelentes en características tales como flexibilidad y transparencia; por tanto, se usan en una amplia variedad de aplicaciones, normalmente en tubos para uso industrial. Sin embargo, hay un problema, concretamente que los elastómeros termoplásticos son inferiores en cuanto a resistencia química, impermeabilidad a líquidos químicos y resistencia bacteriana, entre otros.

40

Para solucionar los problemas con elastómeros termoplásticos, se han propuesto materiales laminados de resina que comprenden una capa de una fluororresina de excelente resistencia química, impermeabilidad a líquidos químicos y resistencia bacteriana así como de antiadherencia, resistencia a la elución y propiedades antiincrustantes, entre otras, y una capa de una de diversas resinas termoplásticas colocada sobre la superficie exterior de la capa de fluororresina.

45

Por tanto, se ha divulgado como fluororresina un tubo que es el resultado de laminación por coextrusión usando poli(fluoruro de vinilideno), por ejemplo, como material laminado compuesto por una capa de elastómero a base de poliuretano y una capa de fluororresina (véanse, por ejemplo, los documentos JP-A-H08-142151 y JP-A-H10-286897). Sin embargo, el tubo obtenido es insuficiente en la unión interlaminar entre la capa de elastómero a base de poliuretano y la capa de fluororresina; por tanto, experimenta deslaminación fácilmente tras doblarse y hacerse vibrar repetidamente durante el uso y, además, tiene el problema de que es insuficiente en cuanto a impermeabilidad a líquidos químicos y resistencia química.

50

En casos en los que una capa de elastómero termoplástico y una capa de fluororresina se someten a laminación con

55

una capa de resina de poliamida como capa intermedia, la resina de poliamida, cuando se calienta y se funde en la etapa de moldeo, tiende generalmente a descomponerse con facilidad generando sustancias de baja masa molecular o gelificándose. Para evitar esto e impedir simultáneamente la alteración del color debido a oxidación etc., se añade generalmente un ácido monocarboxílico o un derivado del mismo en la etapa de polimerización para efectuar el denominado bloqueo terminal. Por tanto, las resinas de poliamidas en amplio uso tienen generalmente un índice de amina inferior a 10 (equivalentes/10⁶ g).

Cuando la resina de poliamida tiene un índice de amina inferior a 10 (equivalentes/10⁶ g), es necesario llevar a cabo la coextrusión con la fluororresina a una alta temperatura de al menos 260 °C para lograr un nivel suficiente de resistencia adhesiva interlaminar entre la capa de resina de poliamida y la capa de fluororresina. Sin embargo, a una temperatura tan alta, el elastómero termoplástico provoca problemas en la etapa de moldeo, por ejemplo creando espuma, por lo que existe el problema en la técnica de que la resina de poliamida y la fluororresina no pueden coextruirse.

En cuanto al material laminado de resina que comprende una capa de resina de poliamida como capa exterior y una capa de polímero etilénico que contiene flúor como capa interior, se describe en la técnica que puede proporcionarse una capa de caucho como la capa más exterior (véase, por ejemplo, el documento WO01/058686). Sin embargo, esta descripción, solo proporciona una capa de caucho como capa que puede usarse como la capa más exterior, sin dar ninguna descripción concreta sobre la especie de caucho, las condiciones de laminación o los efectos de la capa de caucho proporcionada, etc.

Se ha divulgado un material laminado de resina que consiste en una capa de polímero etilénico que contiene flúor, una capa de resina de poliamida y una capa de elastómero termoplástico según se laminan en ese orden (véase, por ejemplo, el documento WO98/058973). Sin embargo, este documento de patente no da ninguna descripción sobre tal característica específica de la resina de poliamida como el índice de amina de la misma.

Por tanto, en la técnica, no hay tecnología disponible para coextruir un elastómero termoplástico, una resina de poliamida y una fluororresina, y ningún material laminado de resina producido mediante laminación de una fluororresina con un elastómero termoplástico tiene una excelente unión interlaminar, resistencia química o transparencia.

Hay más problemas; cuando se usan tales materiales laminados de resina producidos mediante laminación de una capa de resina de poliamida y una capa de fluororresina en condiciones tan severas que cada cara de los materiales laminados está en contacto con un producto químico líquido, la resina de poliamida puede deteriorarse como resultado de la penetración del producto químico líquido por el lado de la resina de poliamida, haciendo que los materiales laminados ya no sean completamente duraderos en uso práctico, o los materiales laminados pueden cambiar notablemente de tamaño como resultado de hinchamiento de la resina de poliamida y/o elución del/de los aditivo(s) contenido(s) en los materiales laminados. Además, el uso de una fluororresina en forma de una única capa no solo produce el problema de coste mencionado anteriormente, sino también el problema de que la resistencia es insuficiente, lo que es un punto débil de la fluororresina.

Cuando se usan tales materiales laminados de resina que consisten en una capa de resina de poliamida y una capa de fluororresina laminadas entre sí como tubos subterráneos en gasolineras, en particular, se usan generalmente en forma de tubos dobles y, en ese caso, es probable que el tubo interior entre en contacto con un combustible tanto en el lado exterior como en el lado interior, y el tubo exterior está, por supuesto, enterrado en el suelo. Por tanto, se requiere que ambos tubos tengan baja permeabilidad de combustible y suficiente resistencia del tubo a la incrustación mientras conservan características tales como resistencia química, antiadherencia, resistencia a la elución, propiedades antiincrustantes y resistencia bacteriana en ambos lados. Sin embargo, no hay ninguno disponible que satisfaga todos de tales requisitos.

Divulgación de la invención

Problemas que va a resolver la invención

En vista del estado de la técnica comentado anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar una pieza moldeada de resina laminada que comprende una capa de un polímero termoplástico tal como un elastómero termoplástico y una capa de una resina termoplástica tal como un polímero etilénico que contiene flúor, tiene excelente impermeabilidad a líquidos químicos, resistencia química y resistencia bacteriana, entre otros, y puede moldearse por coextrusión sin provocar formación de espuma o deterioro del elastómero termoplástico y, además, tiene buena resistencia adhesiva interlaminar.

Otro objeto de la invención, además del objeto anterior, es (1) proporcionar la pieza moldeada de resina laminada mencionada anteriormente con flexibilidad (en lo sucesivo en el presente documento denominada a veces "primer objeto de la invención").

Medios para solucionar los problemas

Esta invención proporciona una pieza moldeada, que es una pieza moldeada de resina laminada que comprende, laminadas en ese orden y firmemente adheridas entre sí mediante unión por fusión térmica,

5 (i) una capa de polímero termoplástico (A), en la que el polímero termoplástico comprende al menos una especie seleccionada de un elastómero a base de estireno/butadieno, un elastómero a base de poliolefina, un elastómero a base de poliéster, un elastómero a base de poliuretano, un elastómero a base de poli(cloruro de vinilo) y un elastómero a base de poliamida,

10 (ii) una capa de resina a base de poliamida (B), en la que la resina a base de poliamida tiene un índice de amina, determinado mediante valoración de una disolución de 1 g de resina en 50 ml de m-cresol con ácido *p*-toluenosulfónico acuoso 1/10 N usando azul timol como indicador, de 10-60 (equivalentes/10⁶ g), y

15 (iii) una capa de resina termoplástica (C), en la que la resina termoplástica

- contiene un grupo funcional que contiene un grupo carbonilo, y

- comprende un polímero etilénico que contiene flúor;

20 pudiendo obtenerse dicha pieza moldeada mediante un método comprende laminación por coextrusión simultánea de múltiples capas usando una máquina de coextrusión que comprende una boquilla y una pluralidad de extrusoras cada una para alimentar una resina a dicha boquilla, en la que la temperatura de la boquilla es ≤ 230 °C.

25 Además, la presente invención proporciona un método para producir la presente pieza moldeada, que comprende laminación por coextrusión simultánea de múltiples capas usando una máquina de coextrusión que comprende una boquilla y una pluralidad de extrusoras cada una para alimentar una resina a dicha boquilla, en la que la temperatura de la boquilla es ≤ 230 °C.

30 Aún más, se proporciona un artículo, que es un artículo moldeado de múltiples capas que comprende la pieza moldeada de cualquiera de la presente invención.

Realizaciones preferidas de la presente invención son tal como se definen en la siguiente descripción detallada y/o en las reivindicaciones dependientes adjuntas.

35 En lo siguiente, la presente invención se describe en detalle.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención comprende, laminada en ese orden, una capa de polímero termoplástico (A), una capa de resina a base de poliamida (B) y una capa de resina termoplástica (C).

40 El polímero termoplástico que forma la capa (A) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención va a adherirse a la resina a base de poliamida mediante unión por fusión térmica. La frase "adhesión mediante unión por fusión térmica" significa que, cuando se somete a prueba la pieza moldeada de resina laminada según la invención tal como se produce mediante unión por fusión térmica, la resistencia adhesiva inicial entre la capa (A) y la capa (B) no es menor de 25 N/cm. La "adhesión mediante unión por fusión térmica" incluye, dentro del significado de la misma, el caso de imposibilidad de separación de capas. La resistencia adhesiva inicial se proporciona en el presente documento en cuanto al valor obtenido mediante el método de medición de la resistencia adhesiva inicial descrito más adelante en el presente documento.

50 El polímero termoplástico es capaz de adherirse a la resina a base de poliamida mediante unión por fusión térmica. Para lograr el primer objeto de la invención, es preferible uno flexible; por tanto, ese polímero tiene preferiblemente un valor de módulo del 100 % que no supera 35 MPa, más preferiblemente no supera 20 MPa, tal como se determina según la norma JIS K 7311. Puede alcanzarse un nivel suficiente de resistencia mecánica incluso si el valor de módulo del 100 % no es menor de 2 MPa, por ejemplo, siempre que no sea mayor que 35 MPa.

55 El polímero termoplástico es un elastómero termoplástico y comprende al menos una especie seleccionada de un elastómero a base de estireno/butadieno, un elastómero a base de poliolefina, un elastómero a base de poliéster, un elastómero a base de poliuretano, un elastómero a base de poli(cloruro de vinilo) y un elastómero a base de poliamida.

60 A menos que se especifique lo contrario, el término "polímero termoplástico" tal como se usa en el presente documento significa el que forma la capa (A) mencionada anteriormente. El polímero termoplástico al que se hace referencia en el presente documento es el que forma la capa (A) y difiere conceptualmente de la resina a base de poliamida que forma la capa (B) y de la resina termoplástica que forma la capa (C) en que no está limitado o bien al que tiene un índice de amina dentro del intervalo mencionado más adelante en el presente documento o bien a uno que contiene un grupo carbonilo descrito más adelante en el presente documento. De la misma manera que el polímero termoplástico difiere conceptualmente de la resina termoplástica que forma la capa (C), las resinas

termoplásticas enumeradas anteriormente en el presente documento como ejemplos del polímero termoplástico difieren conceptualmente de la resina termoplástica que forma la capa (C). Para formar una pieza moldeada de resina laminada que pertenezca a la pieza moldeada de resina laminada de la invención, la resina/el polímero usados como el polímero termoplástico mencionado anteriormente, que se usó como resina a base de poliamida para formar la capa (B) y que se usó como resina termoplástica para formar la capa (C) pueden ser iguales o diferentes en tipo entre sí, o la resina/el polímero usados como polímero termoplástico y que se usaron como resina termoplástica para formar la capa (C) pueden ser del mismo tipo.

El elastómero termoplástico que comprende al menos uno de los elastómeros a base de estireno/butadieno, elastómeros a base de poliolefina, elastómeros a base de poliéster, elastómeros a base de poliuretano, elastómeros a base de poli(cloruro de vinilo) y elastómeros a base de poliamida tiene elasticidad de caucho a temperatura común y, a temperaturas elevadas, se plastifica y puede moldearse para dar conformaciones y formas deseadas, y tiene excelente adhesión a la resina a base de poliamida, que va a describirse más adelante en el presente documento. Además, el elastómero termoplástico hace que sea fácil garantizar la flexibilidad y transparencia.

Ejemplos de los elastómeros a base de estireno/butadieno [SBC] son copolímeros de estireno/butadieno/estireno, copolímeros de estireno/isopreno/estireno y copolímeros de estireno/etileno/butadieno/estireno. Ejemplos de los elastómeros a base de poliolefina [TPO] son copolímeros de polipropileno/poli(óxido de etileno)/polipropileno y copolímeros de polipropileno/polímero no cristalino a base de poliolefina/polipropileno. Ejemplos de los elastómeros a base de poliéster [TPEE] son copolímeros de poli(tereftalato de butileno)/poliéter/poli(tereftalato de butileno). Ejemplos de los elastómeros a base de poliuretano [TPU] son los producidos usando un poliéster polioli, poliéter polioli o policarbonato polioli como diol de cadena larga. Ejemplos de los elastómeros a base de poli(cloruro de vinilo) [TPVC] son mezclas de PVC/plastificante y PVC/caucho que resultan de la reticulación parcial del PVC de los mismos. Ejemplos de los elastómeros a base de poliamida [TPAE] son copolímeros de nailon 6/poliéster, copolímeros de nailon 6/poliéter, copolímeros de nailon 12/poliéster y copolímeros de nailon 12/poliéter.

El elastómero termoplástico puede comprender uno o más de los mencionados anteriormente y puede modificarse además de modo que puede mejorarse la adhesión a nailon.

El elastómero termoplástico es preferiblemente un elastómero a base de poliuretano ya que este tiene excelente resistencia al desgaste y adhesión a la resina de poliamida, que va a describirse más adelante en el presente documento.

La estructura del elastómero a base de poliuretano puede ser cualquiera que comprenda un segmento blando que comprende glicol polimérico, un segmento duro que comprende un extendedor de cadena monomolecular y un isocianato. Cada segmento que puede usarse en el elastómero a base de poliuretano anterior tiene una dureza dentro del intervalo de 65-100 tal como se mide en un durómetro Shore de tipo A según la norma ASTM D 2240. Un límite inferior preferido para la dureza mencionada anteriormente es de 75, un límite inferior más preferido es de 80, un límite superior preferido es de 95 y un límite superior preferido es de 90.

En otra realización preferida, el elastómero termoplástico es un elastómero a base de poliolefina en vista de la flexibilidad del mismo, y uno que tiene una dureza dentro del intervalo de 40-90 tal como se mide usando un durómetro Shore de tipo A según la norma ASTM D 2240. Un intervalo más preferido es 45-80.

Para formar la capa (A) en la práctica de la invención, el polímero termoplástico mencionado anteriormente puede usarse junto con al menos un aditivo tal como un plastificante, modificador del impacto, pigmento, material inorgánico, negro de carbono, negro de acetileno o material eléctricamente conductor similar, y/o una resina y/o caucho distinto del polímero termoplástico. El aditivo y/o resina y/o caucho pueden ser iguales o diferentes de los usados en la capa (C) y/o la capa (A).

La resina a base de poliamida, que forma la capa (B) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención, comprende polímeros cristalinos que tienen el enlace amida [-NHCO-] como unidad de repetición dentro de cada molécula. Como tal resina a base de poliamida, pueden mencionarse, por ejemplo, resinas que consisten en polímeros cristalinos en los que el enlace amida se une a estructuras alifáticas o estructuras alicíclicas, concretamente las denominadas resinas de nailon. Ejemplos de las resinas de nailon son nailon 6, nailon 11, nailon 12, nailon 610, nailon 612, nailon 6/66, nailon 66/12, y combinaciones de al menos dos de estos.

La resina a base de poliamida puede ser también una que contiene una estructura parcial que no tiene enlace amida de unidad de repetición unido por medio de unión de injerto o de bloque. Ejemplos de tal resina a base de poliamida son los que comprenden un elastómero de resina de poliamida tal como un copolímero de nailon 6/poliéster, copolímero de nailon 6/poliéter, copolímero de nailon 12/poliéster o copolímero de nailon 12/poliéter. Estos elastómeros de resina de poliamida son copolímeros de bloque derivados de oligómeros de nailon y oligómeros de poliéster u oligómeros de poliéter por medio de unión éster o éter. Ejemplos de los oligómeros de poliéster son policaprolactona y adipato de polietileno. Ejemplos de los oligómeros de poliéter son polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol.

En casos en los que se usa un elastómero termoplástico que tiene un bajo punto de fusión como polímero termoplástico, la resina a base de poliamida debe ser capaz de coextruirse con el mismo a una temperatura relativamente baja a la que el elastómero termoplástico no producirá ninguna burbuja y, además, la capa de resina a base de poliamida formada debe tener un nivel suficiente de resistencia mecánica por sí misma incluso cuando es una capa fina. En estos aspectos, la resina a base de poliamida comprende preferiblemente al menos una especie seleccionada de nailon 6, nailon 11, nailon 12, nailon 610, nailon 612, nailon 6/66, nailon 66/12, copolímeros de nailon 6/poliéster, copolímeros de nailon 6/poliéter, copolímeros de nailon 12/poliéster, copolímeros de nailon 12/poliéter, y combinaciones de dos o más de estos. Entre estos, son más preferidos nailon 11, nailon 12 y nailon 612 en vista de su buena flexibilidad, en particular.

La resina a base de poliamida tiene un índice de amina de 10-60 (equivalentes/10⁶ g). Cuando, en la práctica de la invención, el índice de amina de la resina a base de poliamida se selecciona dentro del intervalo anterior, la resistencia adhesiva interlaminar entre la capa (B) y la capa (C) puede aumentar incluso en caso de usar, por ejemplo, un elastómero termoplástico como polímero termoplástico y llevar a cabo coextrusión a una temperatura relativamente baja de manera que el elastómero termoplástico no formará espuma. Cuando el índice de amina es inferior a 10 (equivalentes/10⁶ g), la resistencia adhesiva interlaminar entre la capa (B) y la capa (C) se volverá insuficiente con motivo de la coextrusión a una temperatura relativamente baja a la que el elastómero termoplástico no formará espuma. Cuando supera 60 (equivalentes/10⁶ g), la pieza moldeada de resina laminada obtenida será insatisfactoria en cuanto a resistencia mecánica y, además, tiende a alterarse en el color durante el almacenamiento, y la capacidad de manejo se volverá mala. Un límite inferior preferido es de 15 (equivalentes/10⁶ g), mientras que un límite superior preferido es de 50 (equivalentes/10⁶ g) y un límite superior más preferido es de 35 (equivalentes/10⁶ g).

El índice de amina al que se hace referencia en el presente documento es el valor obtenido por el método de medición del índice de amina descrito más adelante en el presente documento y, a menos que se especifique lo contrario, significa el índice de amina de la resina a base de poliamida antes de la laminación. Entre el número de grupos amino que tiene la resina a base de poliamida antes de la laminación, algunos se consumen supuestamente al adherirse a la capa (C). Como, sin embargo, el número de los mismos es muy pequeño en comparación con toda la capa (B), el índice de amina de la resina a base de poliamida antes de la laminación y el índice de amina de la resina en la capa (B) son sustancialmente del mismo orden.

La resina a base de poliamida que va a usarse en la práctica de la invención tiene preferiblemente un índice de acidez de no más de 80 (equivalentes/10⁶ g). Incluso si el índice de acidez es mayor de 80 (equivalentes/10⁶ g), la resistencia adhesiva interlaminar entre la capa (B) y la capa (C) tal como se alcanza usando un elastómero termoplástico, por ejemplo, como polímero termoplástico y llevando a cabo coextrusión a una temperatura relativamente baja de modo que el elastómero termoplástico no forme espuma, será satisfactoria siempre que el índice de amina esté dentro del intervalo anterior. Sin embargo, generalmente, la masa molecular de una resina a base de poliamida depende bastante del índice de amina y del índice de acidez deseado o especificado y, a este respecto, no es deseable un índice de acidez que supere 80 (equivalentes/10⁶ g), que puede conducir posiblemente a una reducción en la masa molecular de la resina a base de poliamida. El índice de acidez más preferiblemente no es mayor de 70 (equivalentes/10⁶ g), todavía más preferiblemente no mayor de 60 (equivalentes/10⁶ g). El índice de acidez al que se hace referencia en el presente documento es el valor obtenido mediante la medición del índice de acidez descrito más adelante en el presente documento.

En la práctica de la invención, el punto de fusión de la resina a base de poliamida no está particularmente limitado sino que tiene preferiblemente un punto de fusión no menor de 130 °C. Cuando el punto de fusión es menor de 130 °C, la capa (B) formada puede tener características mecánicas y/o resistencia térmica malas, entre otras, en determinados casos. El límite superior puede seleccionarse adecuadamente según la resistencia térmica del polímero termoplástico que forma la capa (A), y es de 230 °C. Un límite superior preferido es de 210 °C. Un límite inferior más preferido es de 150 °C. El punto de fusión al que se hace referencia en el presente documento se proporciona en cuanto al valor medido en un calorímetro diferencial de barrido [DSC].

Cuando, en la práctica de la invención, se usa la resina a base de poliamida en moldeo por extrusión o moldeo por soplado, por ejemplo, la masa molecular de la misma tal como se expresa en cuanto a viscosidad relativa no es preferiblemente menor de 1,8. Si es menor de 1,8, la moldeabilidad en tal moldeo tal como se mencionó anteriormente será inferior y la resistencia mecánica de la pieza moldeada de resina laminada puede disminuir en determinados casos. Más preferiblemente, no es menor de 2,0. Por otro lado, el límite superior se establece preferiblemente a 4,0. Cuando supera 4,0, es difícil obtener la propia resina a base de poliamida mediante polimerización y, en determinados casos, puede resultar moldeabilidad reducida con motivo del moldeo de la misma. La viscosidad relativa se mide según la norma JIS K 6810.

Para formar la capa (B), la resina a base de poliamida también puede usarse junto con un plastificante y/o alguna resina distinta de la resina a base de poliamida en una cantidad tal que no es contraria al objeto de la invención. El plastificante puede mejorar la flexibilidad de la capa (B) formada y, en particular, puede mejorar las características mecánicas a baja temperatura de la pieza moldeada de resina laminada.

5 El plastificante no está particularmente limitado pero incluye, entre otros, hexilenglicol, glicerol, β -naftol, dibencilfenol, octilcresol, bisfenol A, *p*-hidroxibenzoato de octilo, *p*-hidroxibenzoato de 2-etilhexilo, *p*-hidroxibenzoato de heptilo, aductos de ácido *p*-hidroxibenzoico-óxido de etileno y/u óxido de propileno, *p*-hidroxibenzoato de octilo, *p*-hidroxibenzoato de 2-etilhexilo, *p*-hidroxibenzoato de heptilo, ϵ -caprolactona, ésteres fosfato de fenoles, *N*-metilbencenosulfonamida, *N*-etilbencenosulfonamida, *N*-butilbencenosulfonamida, toluenosulfonamida, *N*-etiltoluenosulfonamida y *N*-ciclohexiltoluenosulfonamida.

10 La resistencia al choque de la pieza moldeada de resina laminada puede mejorarse usando la resina a base de poliamida junto con alguna resina distinta de la resina a base de poliamida para formar la capa (B). Resinas preferidas como la otra resina que va a usarse junto la resina a base de poliamida para formar la capa (B) son las que tienen buena compatibilidad con la resina a base de poliamida, incluyendo, entre otros, resinas de olefina modificadas por éster y/o ácido carboxílico; resinas acrílicas, en particular resinas acrílicas que contienen un grupo glutarimida; resinas de ionómero; resinas de poliéster; resinas fenoxi; copolímeros de etileno/propileno/dieno; y poli(óxido de fenileno). Como resinas de olefina modificadas por éster y/o ácido carboxílico, pueden mencionarse, por ejemplo, copolímeros de etileno/acrilato de metilo, copolímeros de etileno/acrilato, copolímeros de etileno/acrilato de metilo/anhidrido maleico, copolímeros de etileno/acrilato de etilo y copolímeros de propileno/anhidrido maleico.

20 La capa (B) también puede formarse usando la resina a base de poliamida junto con un colorante y/o uno o más de diversos aditivos cada uno usado en una cantidad tal que no es contraria al objeto de la invención. Como aditivos, pueden mencionarse, por ejemplo, agentes antiestáticos, retardantes de la llama, termoestabilizantes, absorbentes de ultravioleta, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación y agentes de refuerzo (cargas).

25 La resina termoplástica para formar la capa (C) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención comprende un polímero etilénico que contiene flúor y contiene un grupo funcional que contiene un grupo carbonilo. A menos que se especifique lo contrario, el término "resina termoplástica" tal como se usa en lo sucesivo en el presente documento significa una usada para formar la capa (C), que puede ser igual o diferente en tipo al polímero termoplástico que forma la capa (A) pero es diferente de la resina a base de poliamida que forma la capa (B).

30 La resina termoplástica mencionada anteriormente contiene un grupo funcional que contiene un grupo carbonilo y se adhiere de ese modo firmemente a la resina a base de poliamida que forma la capa (B) mediante unión por fusión térmica. Sin ningún grupo funcional, la resistencia adhesiva interlaminar será tan baja que puede producirse deslaminación durante el uso; esto es un problema desde el punto de vista práctico. La frase "adherir firmemente" tal como se usó anteriormente significa que la resistencia adhesiva inicial entre la capa (B) y la capa (C) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención tal como se lamina mediante unión por fusión térmica no es menor de 25 N/cm. Cuando es menor de 25 N/cm, puede producirse deslaminación entre la capa (B) y la capa (C). La resistencia adhesiva inicial entre la capa (B) y la capa (C) puede no ser mayor de 60 N/cm, por ejemplo, siempre que no sea menor de 25 N/cm.

40 Por tanto, se requiere que la resina termoplástica mencionada anteriormente sea una que contenga un grupo funcional de modo que pueda establecerse una adhesión firme de la misma a la capa (B) mediante unión por fusión térmica. Este grupo funcional que contiene un grupo carbonilo puede ser uno cualquier que esté implicado en la adhesión a la resina a base de poliamida que forma la capa (B). El grupo capaz de estar implicado en la adhesión a la resina a base de poliamida que forma la capa (B) se denomina en lo sucesivo en el presente documento "grupo funcional adhesivo". En la práctica de la invención, la resina termoplástica es una que contiene un grupo funcional adhesivo. El grupo funcional adhesivo al que se hace referencia en el presente documento es de manera práctica un grupo capaz de coordinar o reaccionar con un grupo, tal como un enlace amida o grupo amino, constituyendo el polímero cristalino la resina a base de poliamida, e incluye, dentro del significado de la misma, no solo los grupos que generalmente se denominan grupos funcionales sino también los grupos a los que se hace referencia generalmente como enlaces, tales como enlaces éster, con la condición de que tengan tal capacidad de coordinación o reacción tal como se mencionó anteriormente. Los grupos generalmente denominados enlaces están presentes en cadenas laterales o en la cadena principal del polímero en la resina termoplástica.

50 Al decir que "la resina termoplástica es una que contiene un grupo funcional adhesivo", quiere decirse que, mientras que la resina termoplástica comprende generalmente un polímero, el polímero es uno que contiene un grupo funcional adhesivo.

60 El número de grupos funcionales adhesivos que tiene la resina termoplástica puede seleccionarse adecuadamente según el material complementario para la laminación, conformación y forma, propósito de la adhesión, uso previsto, resistencia adhesiva requerida, especies de resina termoplástica y diferencias en el método de adhesión, entre otros. Preferiblemente, el número de grupos funcionales adhesivos es de 3-1000 por 1×10^6 átomos de carbono de la cadena principal del polímero en la resina termoplástica. Cuando es de menos de 3, la resistencia adhesiva interlaminar entre la capa (B) y la capa (C) puede ser insuficiente en determinados casos. Cuando supera 1000, un gas generado como resultado de un cambio químico del grupo funcional adhesivo con motivo de la adhesión y al entrar en la interfaz de adhesión afecta negativamente a la adhesión, reduciendo la resistencia adhesiva interlaminar entre la capa (B) y la capa (C) en determinados casos. En cuanto al número de grupos funcionales adhesivos, un límite inferior más preferido para los mismos es de 10, un límite superior más preferido es de 500, y un límite

superior aún más preferido es de 300, por 1×10^6 átomos de carbono de la cadena principal en el polímero en la resina termoplástica. El número de grupos funcionales al que se hace referencia en el presente documento es el valor obtenido mediante análisis espectral de infrarrojos tal como se menciona más adelante en el presente documento y, a menos que se especifique lo contrario, significa el número de grupos funcionales que tiene el polímero en la resina termoplástica antes de la laminación.

Como grupo funcional adhesivo que contiene un grupo carbonilo, pueden mencionarse grupos o enlaces carbonilo, carbonato, haloformilo, formilo, carboxilo, éster, anhídrido de ácido [-C(=O)O-C(=O)-] e isocianato. Por el contrario, grupos o enlaces amida [-C(=O)-NH-], imida [-C(=O)-NH-C(=O)-], uretano [-NH-C(=O)O-], urea [-NH-C(=O)-NH-] y similares, que también contienen [-C(=O)-], al contrario que los enumerados anteriormente en el presente documento como grupos carbonilo y carbonato, tienen mala reactividad y, esencialmente, son incapaces de reaccionar con el grupo o los grupos en el polímero cristalino que constituye la resina a base de poliamida, que forma la capa de resina a base de poliamida (B). Por tanto, en lo que concierne a la presente invención, al menos el grupo o enlace amida, imida, uretano o urea no se incluye en la categoría de grupos que contienen grupo carbonilo. Grupos preferidos como grupo que contiene un grupo carbonilo son grupos carbonato y grupos haloformilo, debido a la facilidad de introducción de los mismos y la alta reactividad de los mismos con el grupo o los grupos que tienen el polímero cristalino que constituye la resina a base de poliamida.

Los grupos carbonato son grupos que comprenden el enlace representado generalmente por -OC(=O)O- y se representan por -OC(=O)O-R (en el que R representa un grupo orgánico o un átomo del grupo VII, en el que el grupo orgánico es, por ejemplo, grupo alquilo C₁₋₂₀, en particular, grupo alquilo C₁₋₁₀, o un alquilo C₂₋₂₀ que contiene un enlace éter). Como ejemplos preferidos del grupo carbonato, pueden mencionarse, por ejemplo, -OC(=O)OCH₃, -OC(=O)OC₃H₇, -OC(=O)OC₈H₁₇ y -OC(=O)OCH₂CH₂CH₂OCH₂CH₃.

Los grupos haloformilo se representan por -COY (en el que Y representa un átomo del grupo VII) e incluyen -COF y -COCl, entre otros.

En la resina termoplástica que va a usarse en la práctica de la invención, cada grupo funcional adhesivo puede estar unido o bien a un extremo del polímero en la resina termoplástica o bien a una cadena lateral. Cuando el grupo carbonilo es una parte de un grupo carbonato y/o grupo haloformilo, la resina termoplástica incluye:

(1) resinas termoplásticas que contienen el grupo carbonato solo en un extremo o extremos o en al menos una cadena lateral;

(2) resinas termoplásticas que contienen el grupo haloformilo solo en un extremo o extremos o en al menos una cadena lateral; y

(3) resinas termoplásticas que contienen tanto el grupo carbonato como el grupo haloformilo, cada uno en un extremo o extremos o en al menos una cadena lateral, y pueden ser cualquiera de estos. Entre ellos, se prefieren los que tienen un grupo funcional adhesivo en un extremo o extremos porque no reducirán notablemente la resistencia térmica, características mecánicas o resistencia química y porque son ventajosos desde el punto de vista de la productividad y el coste.

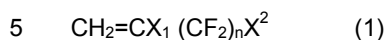
En la resina termoplástica mencionada anteriormente, pueden estar presentes algunas moléculas de polímero libres de grupo funcional adhesivo con la condición de que otras moléculas de polímero presentes en la misma sean moléculas que contienen tal grupo funcional adhesivo o grupos tal como se mencionó anteriormente.

La especie específica que va a usarse como resina termoplástica mencionada anteriormente se selecciona adecuadamente según el propósito, uso, método de uso, la especie de resina que forma la capa (A) y la capa (B). Preferiblemente, la resina termoplástica tiene un punto de fusión de 160 °C-220 °C. Cuando el punto de fusión de la resina termoplástica está dentro de este intervalo, se alcanza buena adhesión entre el/los grupo(s) funcional(es) adhesivo(s) y el/los grupo(s) que contiene(n) el polímero cristalino en la resina a base de poliamida que forma la capa (B), la moldeabilidad es buena y, además, la transparencia de la capa (C) mejora favorablemente llevando a cabo coextrusión a una temperatura adaptada al punto de fusión de la resina termoplástica y que se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente.

El polímero en la resina termoplástica es preferiblemente un polímero etilénico que contiene flúor. El polímero etilénico que contiene flúor tiene esas excelentes características intrínsecas en las fluororresinas, por ejemplo resistencia química, resistencia a los disolventes, resistencia a la intemperie, propiedades antiincrustantes, antiadherencia y resistencia bacteriana, y puede proporcionar la pieza moldeada de resina laminada obtenida con características tan excelentes. El polímero etilénico que contiene flúor es el producto de la polimerización de al menos un monómero etilénico que contiene flúor. Puede ser el producto de la polimerización de un monómero etilénico que contiene flúor y un monómero etilénico libre de flúor. El monómero etilénico que contiene flúor y el monómero etilénico libre de flúor pueden comprender cada uno una única especie o dos o más.

El monómero etilénico que contiene flúor es un monómero olefínico insaturado que contiene uno o más átomos de

flúor pero que no tiene grupo funcional adhesivo e incluye, entre otros, tetrafluoroetileno (TFE), fluoruro de vinilideno (VdF), clorotrifluoroetileno (CTFE), fluoruro de vinilo, hexafluoropropileno (HFP), hexafluoroisobuteno, monómeros representados por la fórmula general (1):



en la que X^1 es H o F, X^2 es H, F o Cl y n es un número entero de 1-10, y especies de perfluoro(alquil vinil éter).

10 El monómero etilénico libre de flúor mencionado anteriormente es un monómero olefínico insaturado que no contiene átomo de flúor ni grupo funcional adhesivo y, desde el punto de vista de que no haya riesgo de debilitar la resistencia térmica o resistencia química del polímero etilénico que contiene flúor de producto, entre otros, preferiblemente es un monómero etilénico que contiene no más de 5 átomos de carbono, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

15 En la preparación del polímero etilénico que contiene flúor mediante polimerización de un monómero etilénico que contiene flúor y un monómero etilénico libre de flúor, la composición de monómero puede ser tal que el monómero etilénico que contiene flúor equivale al 10-100 % en moles y el monómero etilénico libre de flúor al 0-90 % en moles. Un límite inferior preferido con respecto a la proporción del monómero etilénico que contiene flúor es del 30 % en moles, y un límite superior preferido con respecto a la proporción del monómero etilénico que contiene flúor es del
20 70 % en moles. Cuando la proporción del monómero etilénico que contiene flúor es menor del 10 % en moles, el polímero etilénico que contiene flúor resultante no conseguirá adquirir las características específicas de las fluororresinas y, por tanto, no es deseable una proporción de este tipo.

25 La composición de monómero expresada en el presente documento en cuanto a "porcentaje en moles" indica las proporciones, en el polímero, de los monómeros respectivos añadidos y se expresa en cuanto a las fracciones molares de los monómeros respectivos añadidos para formar el polímero.

30 Al seleccionar las especies de monómero etilénico que contiene flúor y monómero etilénico libre de flúor y la combinación y proporciones de los mismos, es posible ajustar el punto de fusión o punto de transición vítrea del polímero etilénico que contiene flúor de producto, y el polímero etilénico que contiene flúor puede obtenerse o bien en forma de resina o bien en forma de elastómero. Las propiedades del polímero etilénico que contiene flúor pueden seleccionarse adecuadamente según el objeto y el uso de la adhesión y el propósito y uso de la pieza moldeada de resina laminada de producto.

35 El polímero etilénico que contiene flúor tiene preferiblemente una masa molecular dentro del intervalo dentro del cual el polímero etilénico que contiene flúor puede moldearse a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición térmica del mismo y, además, la pieza moldeada de resina laminada obtenida puede manifestar esas buenas características mecánicas, resistencia química y otras propiedades intrínsecas en el polímero etilénico que contiene flúor. Cuando se emplea la velocidad de flujo del fundido [MFR] como índice de masa molecular, la
40 MFR a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 230 °C-350 °C, que es el intervalo de temperatura de la pieza moldeada para fluororresinas comunes, es preferiblemente de 0,5-100 g/10 minutos. Más preferiblemente, la MFR a una temperatura de 265 °C es de 1-50 g/10 minutos. La MFR a la que se hace referencia en el presente documento es el valor obtenido mediante el método de medición de MFR que va a describirse más adelante en el presente documento.

45 El polímero etilénico que contiene flúor que va a usarse en la práctica de la invención es preferiblemente uno con excelente transparencia, lo más preferiblemente uno que muestra, en forma de una película de 500 μm de espesor, una transmitancia luminosa total de al menos el 85 %.

50 Se prefieren como polímero etilénico que contiene flúor que va a usarse en la práctica de la invención polímeros etilénicos que contienen flúor a base de unidades de tetrafluoroetileno en vista de su buena resistencia térmica y resistencia química, así como polímeros etilénicos que contienen flúor a base de unidades de fluoruro de vinilideno en vista de su buena capacidad de moldeo. El término "unidad" tal como se usa en el presente documento denota el resto derivado de cada molécula de monómero que es una parte de la estructura molecular del polímero.

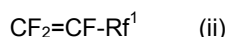
55 En la resina termoplástica que es un polímero etilénico que contiene flúor, el grupo funcional adhesivo puede encontrarse en un extremo o extremos o en una(s) cadena(s) lateral(es) del polímero etilénico que contiene flúor. Cuando el grupo funcional adhesivo se une a un extremo o extremos del polímero, puede obtenerse el polímero etilénico que contiene flúor, por ejemplo, mediante el método que comprende usar tal iniciador de la polimerización como peróxido, que se describirá más adelante en el presente documento, y, cuando el grupo funcional adhesivo se
60 une a una(s) cadena(s) lateral(es), puede obtenerse copolimerizando un monómero etilénico que contiene un grupo funcional adhesivo y el monómero etilénico que contiene flúor y/o monómero etilénico libre de flúor mencionado anteriormente, tal como se describirá más adelante en el presente documento. El "monómero etilénico que contiene un grupo funcional adhesivo" es un monómero olefínico insaturado que tiene un grupo funcional adhesivo. El
65 monómero etilénico que contiene un grupo funcional adhesivo puede contener un/unos átomo(s) de flúor o estar libre de flúor, pero no incluye conceptualmente el "monómero etilénico que contiene flúor" ni el "monómero etilénico libre

de flúor" mencionados anteriormente.

5 Como algunos ejemplos específicos preferidos del polímero etilénico que contiene flúor que va a usarse en la práctica de la invención, pueden mencionarse los polímeros etilénicos que contienen flúor (I)-(V) que son los polímeros etilénicos que contienen flúor obtenidos polimerizando el/los monómero(s) especificados a continuación y que tienen excelente resistencia térmica, resistencia química, resistencia a la intemperie, calidad aislante eléctrica y antiadherencia. La composición de monómeros de cada polímero etilénico que contiene flúor tal como se notifica en el presente documento se proporciona en cuanto a valores tomándose la suma de monómeros distintos del monómero etilénico que contiene un grupo funcional adhesivo como copolimerizados para obtener el polímero etilénico que contiene flúor que tiene un/unos grupo(s) funcio(n)al(es) adhesivo(s) en una(s) cadena(s) lateral(es) como el 100 % en moles.

(I) Copolímeros obtenidos polimerizando tetrafluoroetileno y etileno;

15 (II) copolímeros obtenidos polimerizando al menos TFE y un compuesto de fórmula (ii):



20 en la que Rf^1 es CF_3 u ORf^2 (en la que Rf^2 es perfluoroalquilo C_{1-5});

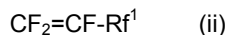
(III) polímeros obtenidos polimerizando al menos VdF;

(IV) copolímeros derivados de al menos los siguientes a, b y c:

25 a. el 20-89 % en moles (siendo un límite superior preferido el 70 % en moles) de TFE,

b. el 10-79 % en moles (siendo un límite inferior preferido el 20 % en moles y siendo un límite superior preferido el 60 % en moles) de etileno, y

30 c. el 1-70 % en moles (siendo un límite superior preferido el 60 % en moles) de un compuesto representado por la fórmula general (ii):



35 en la que Rf^1 es CF_3 u ORf^2 (en la que Rf^2 es perfluoroalquilo C_{1-5}); y

(V) copolímeros derivados de al menos los siguientes d, e y f:

40 d. el 15-60 % en moles de VdF,

e. el 35-80 % en moles de TFE, y

f. el 5-30 % en moles de HFP.

45 Entre ellos, se prefieren los copolímeros (IV) como polímero etilénico que contiene flúor, ya que puede proporcionar piezas moldeadas de resina laminada de excelente transparencia.

50 Como copolímeros (I), pueden mencionarse específicamente, entre otros, copolímeros constituidos por al menos el 20-89 % en moles de TFE, el 10-79 % en moles de etileno y el 0-70 % en moles de un monómero copolimerizable con estos. Un límite superior preferido con respecto al contenido de TFE es del 60 % en moles, y un límite superior preferido con respecto al contenido de etileno es del 60 % en moles y un límite inferior preferido de los mismos es del 20 % en moles.

55 Como monómero copolimerizable con TFE y etileno, pueden mencionarse HFP, CTFE, monómeros de la fórmula general (i) proporcionada anteriormente, especies de perfluoro(alquil vinil éter) y propileno, entre otros. Generalmente, se usan uno o dos o más de estos.

60 Tales polímeros etilénicos que contienen flúor como copolímeros (I) mencionados anteriormente tienen resistencia térmica, resistencia química, resistencia a la intemperie, calidad aislante eléctrica, antiadherencia, propiedades de barrera a los gases, resistencia a la elución y resistencia bacteriana especialmente excelentes.

65 Entre los copolímeros (I) mencionados anteriormente, se prefieren los siguientes, entre otros, ya que conservan esas excelentes características de rendimiento de los copolímeros de tetrafluoroetileno/etileno, su punto de fusión puede reducirse hasta un nivel relativamente bajo y las propiedades de adhesión de los mismos pueden hacerse las más altas frente al material complementario en la laminación:

(I-1) copolímeros derivados de al menos el 62-80 % en moles de TFE, el 20-38 % en moles de etileno y el 0-10 % en moles de un monómero copolimerizable con TFE y etileno; y

5 (I-2) copolímeros derivados de al menos el 20-80 % en moles de TFE, el 10-80 % en moles de etileno, el 0-30 % en moles de HFP y el 0-10 % en moles de un monómero copolimerizable con TFE y etileno.

Se prefieren como copolímeros (II), por ejemplo, los siguientes:

10 (II-1) copolímeros derivados de al menos el 65-95 % en moles de TFE y el 5-35 % en moles de HFP; preferiblemente, copolímeros derivados de al menos el 75 % en moles de TFE y como mucho el 25 % en moles de HFP;

15 (II-2) copolímeros derivados de al menos el 70-97 % en moles de TFE y el 3-30 % en moles de un monómero representado por $CF_2=CFORf^2$ (en la que Rf^2 es perfluoroalquilo C_{1-5}); y

(II-3) copolímeros que resultan de la polimerización de al menos TFE, HFP y un monómero representado por $CF_2=CFORf^2$ (en la que Rf^2 es tal como se definió anteriormente), siendo la suma de HFP y el monómero representado por $CF_2=CFORf^2$ del 5-30 % en moles.

20 Los copolímeros (II-2) y (II-3) mencionados anteriormente son copolímeros a base de perfluoro y tienen resistencia térmica, resistencia química, repelencia al agua, antiadherencia, calidad aislante eléctrica, propiedades de barrera, resistencia a la elución y resistencia bacteriana particularmente excelentes, entre otras.

25 Como copolímeros (III), pueden mencionarse, entre otros, copolímeros derivados de al menos el 15-99 % en moles de VdF, el 0-80 % en moles de TFE y el 0-30 % en moles de al menos uno de HFP y CTFE.

Por tanto, pueden mencionarse, entre otros, los siguientes:

30 (III-1) copolímeros derivados de al menos el 30-99 % en moles de VdF y el 170 % en moles de TFE;

(III-2) copolímeros derivados de al menos el 60-90 % en moles de VdF, el 0-30 % en moles de TFE y el 1-20 % en moles de CTFE;

35 (III-3) copolímeros derivados de al menos el 60-95 % en moles de VdF, el 0-30 % en moles de TFE y el 5-30 % en moles de HFP; y

(III-4) copolímeros derivados de al menos el 15-60 % en moles de VdF, el 35-80 % en moles de TFE y el 5-30 % en moles de HFP.

40 El método de producción del polímero etilénico que contiene flúor que va a usarse en la práctica de la invención no está particularmente limitado. Cuando va a producirse un polímero etilénico que contiene flúor que tiene grupos funcionales adhesivos en cadenas laterales, tal como se mencionó anteriormente, el polímero deseado puede obtenerse copolimerizando un monómero etilénico que contiene un grupo funcional adhesivo con uno o más monómeros etilénicos que contienen flúor y un monómero etilénico libre de flúor, cada uno adaptado en tipo y en

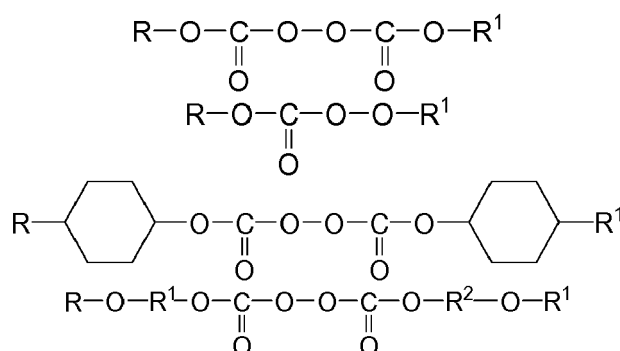
45 proporción para la producción del polímero etilénico que contiene flúor deseado. Cuando el grupo funcional adhesivo es un grupo que contiene un grupo carbonilo, monómeros etilénicos que contienen un grupo funcional adhesivo preferidos son fluoruro de perfluoroacrilóilo, fluoruro de 1-fluoroacrilóilo, fluoruro de acrilóilo, fluoruro de 1-trifluorometacrilóilo, ácido perfluorobutenoico o monómeros que contienen flúor similares; y ácido acrílico, ácido metacrílico, cloruro de acrilóilo, carbonato de vinileno y monómeros libres de flúor similares.

50 Para obtener polímeros etilénicos que contienen flúor que tienen un grupo funcional adhesivo en uno o cada uno de los extremos del polímero, pueden emplearse diversos métodos. Cuando el grupo funcional adhesivo es un grupo que contiene un grupo carbonilo, el método que comprende polimerizar el monómero o monómeros que van a constituir el polímero etilénico que contiene flúor, usar un peróxido, en particular un peroxicarbonato o peroxiéster, como iniciador de la polimerización, puede emplearse preferiblemente desde el punto de vista económico y desde el

55 punto de vista de características de calidad tales como resistencia térmica y resistencia química. Mediante este método, es posible introducir un grupo carbonilo derivado de peróxido, por ejemplo un grupo carbonato derivado de peroxicarbonato o un grupo éster derivado de peroxiéster, o un grupo derivado de un grupo funcional de este tipo mediante conversión del mismo, por ejemplo un grupo haloformilo, para dar un extremo de polímero. Entre tales

60 iniciadores de la polimerización, se usa preferiblemente un peroxicarbonato, ya que la temperatura de polimerización puede disminuirse y la reacción de iniciación no estará acompañada por ninguna reacción secundaria.

Se prefieren como peroxicarbonato compuestos representados por una de las fórmulas generales (1) a (4):



5 En las fórmulas anteriores, R y R¹ son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo C₁₋₁₅ saturado univalente lineal o ramificado o un grupo hidrocarburo C₁₋₁₅ lineal o ramificado, terminado en un grupo alcoxilo, saturado univalente, y R² es un grupo hidrocarburo C₁₋₁₅ lineal o ramificado, saturado bivalente o un grupo hidrocarburo C₁₋₁₅ lineal o ramificado, terminado en un grupo alcoxilo, saturado bivalente.

10 Se prefieren como peroxicarbonato, entre otros, peroxicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-*n*-propilo, peroxiisopropilcarbonato de *terc*-butilo, peroxidicarbonato de *bis*(4-*terc*-butilciclohexilo) y peroxidicarbonato de di-2-*p*-etilhexilo.

15 La dosificación del iniciador de la polimerización tal como un peroxicarbonato o peroxiéster puede variar según la especie, composición y masa molecular del polímero etilénico que contiene flúor deseado, las condiciones de polimerización y las especies de iniciador empleadas, entre otras. Sin embargo, preferiblemente, se usa el iniciador en una cantidad de 0,05-20 partes en masa (pbm) por 100 pbm del polímero etilénico que contiene flúor que va a obtenerse. Un límite inferior más preferido es de 0,1 pbm, y un límite superior aún más preferido es de 10 pbm.

20 El método de polimerización no está particularmente limitado pero incluye, por ejemplo, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión y polimerización en masa. Desde el punto de vista industrial se prefiere la polimerización en suspensión en un medio acuoso en el que se usa un disolvente que contiene flúor y, por ejemplo, se usa un peroxicarbonato como iniciador de la polimerización. En la polimerización en suspensión, puede usarse un disolvente que contiene flúor en mezcla con agua. Como disolvente que contiene flúor que va a usarse en la polimerización en suspensión, pueden mencionarse hidroclorofluoroalcanos tales como CH₃CClF₂, CH₃CCl₂F, CF₃CF₂CCl₂H y CF₂ClCF₂CFHCl; clorofluoroalcanos tales como CF₂ClCFClCF₂CF₃ y CF₃CFClCFClCF₃; y perfluoroalcanos tales como perfluorociclobutano, CF₃CF₂CF₂CF₃, CF₃CF₂CF₂CF₂CF₃ y CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, por ejemplo. Entre ellos, se prefieren perfluoroalcanos. El disolvente que contiene flúor se usa preferiblemente en una cantidad del 10-100 % en masa en relación con el agua desde el punto de vista de la capacidad de suspensión y economía.

35 La temperatura de polimerización no está particularmente limitada pero puede estar dentro del intervalo de 0 °C-100 °C. La presión de polimerización va a seleccionarse adecuadamente según las especies de disolvente empleadas, la cantidad y presión de vapor de las mismas, la temperatura de polimerización y otras condiciones de polimerización y, generalmente, puede estar dentro del intervalo de 0-9,8 MPaG.

40 Para el ajuste de la masa molecular, puede usarse un agente de transferencia de cadena convencional, por ejemplo, un hidrocarburo tal como isopentano, *n*-pentano, *n*-hexano o ciclohexano; un alcohol tal como metanol o etanol; o un hidrocarburo halogenado tal como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno o cloruro de metilo. El contenido de grupo éster o carbonato terminal puede controlarse modificando las condiciones de polimerización tales como la dosificación de peroxicarbonato o peroxiéster, dosificación de agente de transferencia de cadena y temperatura de polimerización.

45 Pueden emplearse diversos métodos para obtener polímeros etilénicos que contienen flúor terminados en un grupo haloformilo. Por ejemplo, pueden obtenerse calentando el polímero etilénico que contiene flúor terminado en un grupo carbonato o éster mencionado anteriormente para efectuar degradación térmica (descarboxilación). La temperatura de calentamiento varía según las especies de grupo carbonato o éster y las especies de polímero etilénico que contiene flúor, entre otras. Es deseable que el propio polímero se caliente hasta una temperatura de 270 °C o mayor, preferiblemente de 280 °C o mayor, más preferiblemente de 300 °C o mayor pero menor que la temperatura de descomposición térmica de los restos del polímero etilénico que contiene flúor distintos de los grupos carbonato o éster, por tanto, más preferiblemente hasta 400 °C o menor, todavía más preferiblemente de 350 °C o menor.

55 La capa (C) es preferiblemente una formada por extrusión en estado fundido de la resina termoplástica, más preferiblemente una formada por extrusión en estado fundido del polímero etilénico que contiene flúor mencionado anteriormente. Tal como se describió anteriormente, el grupo haloformilo puede degradarse a un grupo carboxilo tras

calentamiento en el procedimiento de extrusión en estado fundido del polímero etilénico que contiene flúor, por ejemplo, o con el lapso de tiempo y, por tanto, el contenido de grupo carbonilo en la capa (C) es preferiblemente de 3-1000 grupos por 1×10^6 átomos de carbono de la cadena principal en el polímero etilénico que contiene flúor y el grupo carbonilo puede ser una parte del grupo carbonato, una parte del grupo haloformilo y/o una parte del grupo carboxilo.

La capa (C) en el material laminado de la invención puede contener uno o más componentes o ingredientes distintos incorporados en la misma, si fuera necesario. Preferiblemente, la capa está hecha del polímero etilénico que contiene flúor mencionado anteriormente y uno o más componentes/ingredientes distintos incorporados en ese polímero según la necesidad. Mientras que el polímero etilénico que contiene flúor se usa preferiblemente de manera individual siempre que la adhesividad, resistencia térmica, resistencia química y otras características del propio polímero no resulten afectadas, la capa (C) también puede formarse usando ese polímero junto con uno o más de aditivos arbitrarios, por ejemplo diversas cargas tales como polvos inorgánicos, fibras de vidrio, fibras de carbono, óxidos de metal y especies de carbono, pigmentos, y absorbentes de ultravioleta, dentro de los límites dentro de los cuales las características de rendimiento de los mismos tal como se requiere para el destino y uso previsto de las mismas no resulten adversamente afectadas. Con el fin de mejorar las características mecánicas, mejorar la resistencia a la intemperie, proporcionar un diseño artístico, reducir cargas de electricidad estática o mejorar la capacidad de moldeo, es también posible usar además, con o sin los aditivos, fluororresinas distintas de las resinas que comprenden los polímeros etilénicos que contienen flúor mencionados anteriormente, resinas termoplásticas distintas de la resina a base de poliamidas para formar la capa (B) y distintas de las resinas que comprenden los polímeros etilénicos que contienen flúor, resinas termoendurecibles, cauchos sintéticos, etc. El uso combinado de un material eléctricamente conductor tal como negro de carbono o negro de acetileno es ventajosamente eficaz para prevenir que la electricidad estática se acumule cuando la pieza moldeada de resina laminada obtenida se usa como tubo de combustible o tubo flexible de combustible.

La capa (C) puede ser una eléctricamente conductora según se necesite. El término "eléctricamente conductora" se usa en el presente documento para indicar que, aunque el contacto continuo de un fluido inflamable tal como gasolina con un aislante eléctrico tal como una resina puede dar como resultado acumulación de electricidad estática, por tanto, posiblemente inflamación, la capa de resina tiene características eléctricas tales que la acumulación de electricidad estática puede evitarse. Según la definición en la norma SAEJ 2260, por ejemplo, la conductividad eléctrica corresponde a una resistencia superficial de no más de $10^6 \Omega/\square$. El nivel de adición del material eléctricamente conductor para hacer que la capa (C) sea eléctricamente conductora es preferiblemente no mayor del 20 % en masa, más preferiblemente no mayor del 15 % en masa, en relación a la suma de la(s) resina(s) y componente(s)/ingrediente(s) opcional(es) que forman la capa (C). El límite inferior puede estar en un nivel tal que la capa (C) puede proporcionarse con la resistencia superficial mencionada anteriormente.

Tal como se describió anteriormente en el presente documento, la capa (B) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención se forma a partir de una resina a base de poliamida que tiene un índice de amina dentro del intervalo especificado y la capa (C) se forma a partir de una resina termoplástica que contiene un grupo carbonilo de función adhesiva y, por tanto, la capa (B) y la capa (C) están firmemente adheridas entre sí mediante unión por fusión térmica. Los enlaces amida en la resina a base de poliamida que forma la capa (B) y los grupos funcionales adhesivos en la resina termoplástica que forma la capa (C), tras calentamiento, reaccionan o interaccionan entre sí de manera coordinada, por ejemplo, mediante lo cual puede obtenerse la adhesión firme entre la capa (B) y la capa (C).

Además, tal como se describió anteriormente en el presente documento, la capa (C) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención se forma a partir de una resina termoplástica capaz de adherirse lo suficientemente a la resina a base de poliamida a través de grupos funcionales y, por tanto, la (C) y la capa (B) están firmemente adheridas entre sí.

Por consiguiente, la capa (A), la capa (B) y la capa (C) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención están firmemente unidas entre sí. La frase "firmemente unidas entre sí" tal como se usa en el presente documento significa que la resistencia adhesiva inicial entre la capa (A) y la capa (B) y la resistencia adhesiva inicial entre la capa (B) y la capa (C) cada una muestra un valor dentro del intervalo dado anteriormente en el presente documento.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención puede obtenerse mediante un método que comprende laminación por coextrusión simultánea de múltiples capas usando una máquina de coextrusión que comprende una boquilla y una pluralidad de extrusoras cada una para alimentar una resina a dicha boquilla, en la que la temperatura de la boquilla es ≤ 230 °C. Al usar tal método, es posible lograr un nivel suficiente de resistencia adhesiva interlaminar entre la capa (A) y la capa (B) y entre la capa (B) y la capa (C). Por tanto, pueden obtenerse piezas moldeadas de resina laminada en diversas formas tales como formas de lámina o de tubo. También es posible producir materiales revestidos laminando la lámina moldeada con algún otro sustrato.

En cuanto a las condiciones de moldeo por coextrusión simultánea de múltiples capas, la temperatura de la boquilla de múltiples capas se establece a un nivel tal que el polímero termoplástico no se deteriorará o no formará espuma y que la resistencia adhesiva interlaminar entre la capa (B) y la capa (C) puede volverse satisfactoria. La temperatura

de la boquilla de múltiples capas es de 230 °C o menos, preferiblemente de 220 °C o menos. El límite inferior de la temperatura de la boquilla de múltiples capas se establece al del punto de fusión de la resina a base de poliamida para formar la capa (B) o de la resina termoplástica para formar la capa (C), el que sea menor. En cuanto a la temperatura del cilindro, es adecuada una temperatura mayor en 10 °C-50 °C que los puntos de fusión de las resinas para formar las respectivas capas.

La pieza moldeada de resina laminada puede ser un material laminado que comprende la capa (A), la capa (B) y la capa (C) solas, o un material laminado que comprende además una o más capas distintas de la capa (A), la capa (B) y la capa (C).

La otra capa puede ser una capa de fibra de vidrio para refuerzo o una capa de trenzado hecha de, por ejemplo, un poliéster.

En casos en los que la capa (A) y la capa (C) están en contacto con la capa (B) en la pieza moldeada de resina laminada, la capa (B) puede comprender dos capas de resina a base de poliamida, concretamente una capa de resina a base de poliamida (B1) y una capa de resina a base de poliamida (B2) con al menos otra capa (E) intercalada entre las capas (B1) y (B2). En este caso, la pieza moldeada de resina laminada está constituida por la capa (A), la capa (B1), otra capa (E), la capa (B2) y la capa (C), por tanto es un material laminado que resulta de la laminación de esas cinco capas en ese orden (en lo sucesivo en el presente documento denominada a veces "pieza moldeada de resina laminada P").

La resina para formar la otra capa (E) puede seleccionarse de entre las especies de polímero termoplástico mencionadas anteriormente en el presente documento. El coste de la pieza moldeada de resina laminada P puede reducirse usando una resina de uso general de bajo coste para formar la otra capa (E) y, por tanto, sustituyendo una parte de la resina a base de poliamida que es generalmente de coste mayor por esa resina de bajo coste. Además, al aumentar el grosor de la otra capa (E), es posible volver el material laminado grueso en respuesta al uso previsto mientras se suprime el aumento de coste. Al usar un polímero termoplástico de mayor flexibilidad que la resina a base de poliamida para formar la otra capa (E), la flexibilidad de la pieza moldeada de resina laminada P como un todo puede ajustarse en respuesta al uso previsto.

En la práctica de la invención, la capa (C) puede adherirse adicionalmente a una capa (D) que comprende una fluororresina por medio de laminación. Si es necesario, la capa de fluororresina (D) puede contener material eléctricamente conductor para proporcionar conductividad eléctrica. En este caso, el material conductor se usa a un nivel de adición suficiente para proporcionar conductividad eléctrica, y el nivel de adición puede ser igual que el descrito anteriormente en el presente documento en referencia a la capa (C).

La fluororresina mencionada anteriormente no está particularmente limitada sino que puede ser cualquiera de las fluororresinas que pueden moldearse en estado fundido, incluyendo, entre otros, copolímeros de TFE/fluoro(alquil vinil éter) [PFA], copolímeros de TFE/HFP [FEP], copolímeros de etileno/TFE [ETFE], policlorotrifluoroetileno [PCTFE], copolímeros de etileno/CTFE [ECTFE]. Puede ser uno de los polímeros etilénicos que contienen flúor mencionados anteriormente en el presente documento.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención puede comprender además una capa de polímero termoplástico (F) unida a la capa (A) por medio de laminación. Para lograr el primer objeto de la invención, el polímero termoplástico que forma la capa (A) y el polímero termoplástico que forma la capa (F) en la pieza moldeada de resina laminada de la invención comprenden cada uno preferiblemente un elastómero termoplástico, y el polímero termoplástico se selecciona preferiblemente de modo que la capa (A) y la capa (F) puedan adherirse firmemente entre sí. El polímero termoplástico que forma la capa (A) y el polímero termoplástico que forma la capa (F) pueden ser del mismo tipo o de tipo diferente. Cuando la capa (A) y la capa (F) contienen cada una, por ejemplo, uno o más aditivos, los aditivos en ambas capas pueden ser del mismo tipo o de tipo diferente. El polímero termoplástico que forma la capa (F) puede ser un polímero modificado para lograr una mejora en la adhesividad de la resina a base de poliamida. Puede intercalarse una capa de fibra de vidrio o un trenzado entre la capa (A) y la capa (F). En casos en los que la pieza moldeada de resina laminada de la invención se usa como tubo de combustible, por ejemplo, es deseable que la capa (F) tenga una resistencia al petróleo superior que la capa (A). La capa (F) puede ser más flexible que la capa (A).

Para lograr el primer objeto de la invención, la capa (B) en la pieza moldeada de resina laminada tiene preferiblemente un grosor que no supera un quinto del grosor de la capa (A). Cuando el grosor supera un quinto del grosor de la capa (A), la capa de resina a base de poliamida con una flexibilidad relativamente baja se vuelve relativamente más gruesa y la flexibilidad de la pieza moldeada de resina laminada obtenida disminuirá desfavorablemente. En cuanto al límite inferior para el grosor de la capa (B), puede lograrse un nivel apropiado de resistencia adhesiva interlaminar si el grosor en cuestión no supera un quinto del grosor de la capa (A), incluso si es al menos un cuarto del grosor de la capa (A).

En el caso de la pieza moldeada de resina laminada P mencionada anteriormente, el grosor total de la capa (B1), la capa (B2) y la capa (E) en la pieza moldeada de resina laminada es preferiblemente no más de un quinto del grosor

de la capa (A).

Para lograr el primer objeto de la invención, el grosor de la capa (C) es preferiblemente menor de 0,5 mm, aunque no está particularmente limitado. Cuando es de 0,5 mm o más grueso, la pieza moldeada de resina laminada obtenida puede mostrar una disminución de la transparencia en algunos casos. En lo que respecta al límite inferior para el grosor de la capa (C), esa capa puede mostrar la resistencia química, calidad de barrera y resistencia bacteriana deseadas, entre otras, cuando el grosor es de 0,03 mm o más pero no supera 0,5 mm.

Para conseguir el primer objeto de la invención, la pieza moldeada de resina laminada tiene preferiblemente un módulo de elasticidad en tensión por debajo de 400 MPa, más preferiblemente por debajo de 250 MPa. En cuanto al límite inferior para el módulo de elasticidad en tensión, puede lograrse un nivel de elasticidad suficiente para la aplicación como tubo habitual para uso industrial cuando el módulo de elasticidad en tensión está dentro del intervalo anterior, incluso si es de 50 MPa. El módulo de elasticidad en tensión así denominado en el presente documento es el valor medido a temperatura ambiente según la norma ASTM D 638 (1999). La pieza moldeada de resina laminada de la invención tiene preferiblemente una resistencia a la tracción de 25 MPa o superior.

Para su uso en el campo de aplicación en donde se requiere visibilidad desde el exterior, la transmitancia luminosa total de la pieza moldeada de resina laminada de la invención es preferiblemente del 75 % o superior. Si es inferior al 75 %, la pieza moldeada de resina laminada de la invención no será satisfactoria en transparencia cuando va a usarse como tubo o tubo flexible, tal como se describe posteriormente en el presente documento; esto no se desea, ya que el fluido que fluye durante el uso o la presencia o ausencia de depósitos en la pared interior no puede confirmarse o comprobarse. En cuanto al límite superior, la transmitancia luminosa total puede ser del 97 % o inferior siempre que no sea inferior al 75 %. Va a seleccionarse adecuadamente según el uso previsto del producto de pieza moldeada de resina laminada, entre otros. La transmitancia luminosa total así denominada en el presente documento es el valor medido según la norma JIS K 7105 y, en el caso de un tubo o tubo flexible, el valor obtenido cortando el tubo o tubo flexible con una cuchilla o similar, fijando el mismo en un estado aplanado y llevando a cabo la medición.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención es un material laminado que comprende la capa (A), la capa (B) y la capa (C) y, por tanto, tiene la excelente flexibilidad y transparencia del polímero termoplástico que forma la capa (A) y la excelente resistencia química, resistencia térmica, resistencia a la intemperie, propiedades de aislamiento eléctrico, antiadherencia, propiedades de barrera, resistencia bacteriana y otras propiedades de la resina termoplástica que forma la capa (C). Además, ya que la resina a base de poliamida que forma la capa (B) tiene un índice de amina dentro del intervalo especificado, la pieza moldeada puede tener una buena resistencia adhesiva interlaminar incluso cuando el polímero termoplástico que forma la capa (A) es un elastómero termoplástico y se lleva a cabo la coextrusión a una temperatura relativamente baja de modo que el elastómero termoplástico pueda no producir burbujas.

Para lograr el primer objeto de la invención, puede mejorarse adicionalmente la flexibilidad de la pieza moldeada de resina laminada seleccionando las especies mencionadas anteriormente como polímero termoplástico.

Incluso cuando se sumerge en cualquier líquido orgánico seleccionado de metanol, etanol, combustible C [tolueno:xileno = 1:1 (en volumen)], CM15 [tolueno:xileno:metanol = 42,5:42,5:15 (en volumen)] y CE10 [tolueno:xileno:etanol = 45:45:10 (en volumen)] a una temperatura de 40 °C, la pieza moldeada de resina laminada de la invención en la que cada una de la capa (A) y la capa (C) es una capa de polímero etilénico que contiene flúor muestra preferiblemente una elongación longitudinal en la dirección planar y un cambio de diámetro que no superan cada uno el 2 %.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención en la que cada una de la capa (A) y la capa (C) es una capa de polímero etilénico que contiene flúor muestra preferiblemente una velocidad de permeación de combustible que no supera 1 g/m²/día, más preferiblemente que no supera 0,5 g/m²/día, frente a cualquier líquido orgánico seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, combustible C [tolueno:xileno = 1:1 (en volumen)], CM15 [tolueno:xileno:metanol = 42,5:42,5:15 (en volumen)] y CE10 [tolueno:xileno:etanol = 45:45:10 (en volumen)] a 27 °C.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención puede moldearse como un material laminado mediante la técnica de coextrusión de múltiples capas simultánea usando una máquina de coextrusión que comprende una boquilla y una pluralidad de extrusoras cada una para alimentar una resina a la boquilla. Para lograr el primer objeto de la invención, la temperatura de la boquilla no es superior a 230 °C.

Por tanto, cuando la temperatura de la boquilla no es superior a 230 °C, el método de producción de piezas moldeadas de resina laminada según la invención es adecuado como método de producción de piezas moldeadas de resina laminada para conseguir el primer objeto de la invención, y consiste en la producción de materiales laminados mediante la técnica de coextrusión de múltiples capas simultánea usando una máquina de coextrusión que comprende una boquilla y una pluralidad de extrusoras cada una para alimentar una resina a la boquilla y se caracteriza porque la temperatura de la boquilla no es superior a 230 °C.

Para lograr el primer objeto de la invención, el polímero termoplástico en la pieza moldeada de resina laminada de la invención es un elastómero termoplástico y la resina termoplástica comprende un polímero etilénico que contiene flúor de modo que la pieza moldeada puede tener una excelente flexibilidad, resistencia química, impermeabilidad a líquidos químicos y resistencia bacteriana. En este caso, el elastómero termoplástico es preferiblemente un elastómero a base de poliuretano, y el polímero etilénico que contiene flúor es preferiblemente el copolímero (IV) mencionado anteriormente en el presente documento que hace referencia al polímero etilénico que contiene flúor.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención puede adoptar la forma de un artículo moldeado de múltiples capas. El artículo moldeado de múltiples capas comprende la pieza moldeada de resina laminada como al menos una parte del mismo.

Como ejemplos del artículo moldeado de múltiples capas, pueden mencionarse los siguientes:

Tubos y tubos flexibles: tubos o tubos flexibles para alimentar recubrimientos, tubos o tubos flexibles de transporte de productos químicos líquidos, tubos o tubos flexibles de transporte para productos agroquímicos, tubos o tubos flexibles para bebidas, tubos o tubos flexibles hidráulicos, tubos o tubos flexibles neumáticos, tubos que van a enterrarse bajo el suelo en gasolineras, tubos o tubos flexibles de tuberías de combustible de automóviles, tubos flexibles de radiadores de automóviles, tubos flexibles de frenos, tubos flexibles de acondicionadores de aire, hilos y cables eléctricos, y tubos flexibles de células de combustible.

Películas y láminas: diafragmas de bombas de diafragma, diversos elementos de envasado y elementos de deslizamiento que se requiere que tengan alta resistencia química, cintas transportadoras.

Tanques: tanques de radiador de automóviles, botellas de productos químicos líquidos, tanques de productos químicos líquidos, bolsas, recipientes de fármacos y tanques de gasolina.

Otros: juntas de pestañas de carburador, juntas tóricas de bombas de combustible, otros diversos sellos para automóviles, sellos en bombas y medidores de flujo para productos químicos, otros sellos para su uso en química e industrias químicas, sellos de máquinas hidráulicas, otros sellos para maquinaria, y engranajes.

La pieza moldeada de resina laminada de la invención se usa preferiblemente en forma de un tubo flexible o tubo como un artículo moldeado de múltiples capas, en particular.

Tal pieza moldeada de resina laminada en forma de un tubo flexible o tubo como artículo moldeado de múltiples capas constituye un aspecto de la invención. El tubo flexible o tubo incluye lo mismo que los enumerados anteriormente en el presente documento.

El artículo moldeado de múltiples capas mencionado anteriormente es preferiblemente un tubo de transporte de productos químicos líquidos o un tubo flexible de transporte de productos químicos líquidos que tienen cada uno la capa (A) como capa exterior y la capa (B) como capa intermedia. El artículo moldeado de múltiples capas en el que la capa (C) formada por un polímero etilénico que contiene flúor sirve como capa interior tiene una excelente resistencia química y, por tanto, puede usarse adecuadamente como tubo de transporte de productos químicos líquidos o tubo flexible de transporte de productos químicos líquidos.

Los productos químicos líquidos no están particularmente limitados, sino que incluyen líquidos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido fórmico, cresoles y fenol; ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico; disoluciones de álcalis tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; alcoholes tales como metanol y etanol; aminas tales como etilendiamina, dietilentiaramina y etanolaminas; amidas tales como dimetilacetamida; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; combustibles tales como gasolina, petróleo ligero y petróleo pesado, seudocombustibles tales como combustible C, y combustibles mixtos compuestos por estos y un peróxido, metanol, etanol.

Además, para lograr el primer objeto de la invención, el artículo moldeado de múltiples capas mencionado anteriormente es preferiblemente un tubo para alimentar un recubrimiento o un tubo flexible para alimentar un recubrimiento que tienen cada uno la capa (A) como capa exterior, la capa (C) como capa interior y la capa p (B) como capa intermedia. Como la capa (C) está formada por un polímero etilénico que contiene flúor, el artículo moldeado de múltiples capas mencionado anteriormente tiene una baja permeabilidad a productos químicos líquidos y excelente resistencia química y, por tanto, puede usarse adecuadamente como tubo para alimentar un recubrimiento o un tubo flexible para alimentar un recubrimiento, incluso en el transporte de una tinta diluida con xileno, por ejemplo, sin significar ninguna restricción particular.

Además, para lograr el primer objeto de la invención, el artículo moldeado de múltiples capas mencionado anteriormente es preferiblemente un tubo para bebidas o un tubo flexible para bebidas que tienen cada uno la capa (A) como capa exterior, la capa (C) como capa interior y la capa (B) como capa intermedia. Como la capa (C) está formada por un polímero etilénico que contiene flúor, el artículo moldeado de múltiples capas mencionado

anteriormente es resistente a bacterias y es higiénico y, por tanto, puede usarse adecuadamente como tubo para bebidas o tubo flexible para bebidas.

5 Además, para lograr el primer objeto de la invención, el artículo moldeado de múltiples capas mencionado anteriormente es preferiblemente un tubo de tuberías de combustible de automóviles o un tubo flexible de tuberías de combustible de automóviles que tienen cada uno la capa (A) como capa exterior, la capa (C) como capa interior y la capa (B) como capa intermedia. Como la capa (C) como capa interior está formada por un polímero etilénico que contiene flúor, el artículo moldeado de múltiples capas mencionado anteriormente tiene una baja permeabilidad a productos químicos líquidos y, por tanto, puede usarse adecuadamente como tubo de tuberías de combustible de automóviles o tubo flexible de tuberías de combustible de automóviles.

10 Para lograr el primer objeto de la invención, el tubo de transporte de productos químicos líquidos o el tubo flexible de transporte de productos químicos líquidos, tubo para alimentar un recubrimiento o tubo flexible para alimentar un recubrimiento, tubo para bebidas o tubo flexible para bebidas, o tubo de tuberías de combustible de automóviles o tubo flexible de tuberías de combustible de automóviles, que es un artículo moldeado de múltiples capas, es tal que el polímero termoplástico es un elastómero termoplástico y la resina termoplástica es un polímero etilénico que contiene flúor, ya que pueden lograrse entonces buena flexibilidad, resistencia química, impermeabilidad a líquidos químicos y resistencia bacteriana. En este caso, el elastómero termoplástico es preferiblemente un elastómero a base de poliuretano o un elastómero a base de poliolefina, y el polímero etilénico que contiene flúor es preferiblemente el copolímero (IV) mencionado anteriormente en el presente documento que hace referencia al polímero etilénico que contiene flúor.

Efectos de la invención

25 La presente invención, que tiene la constitución descrita anteriormente en el presente documento, puede proporcionar piezas moldeadas de resina laminada que son excelentes en flexibilidad, impermeabilidad a líquidos químicos, resistencia química, propiedades de barrera y resistencia bacteriana, entre otras, nunca experimentan cambios de tamaño tras la inmersión en combustibles y son excelentes en resistencia adhesiva interlaminar. Los artículos moldeados de múltiples capas que comprenden tales piezas moldeadas de resina laminada pueden usarse adecuadamente como tubos o tubos flexibles o en campos de aplicación similares.

Mejores modos para llevar a cabo la invención

35 Los siguientes ejemplos de síntesis, ejemplos concretos y ejemplos comparativos ilustran la presente invención en detalle adicional. Estos ejemplos, sin embargo, no son limitativos de ningún modo del alcance de la invención. Se llevaron a cabo mediciones de parámetros de la siguiente manera.

(1) Medición del índice de amina

40 Se disolvió un gramo de cada resina a base de poliamida en 50 ml de *m*-cresol con calentamiento y se valoró la disolución con una disolución acuosa 1/10 N de ácido *p*-toluenosulfónico usando azul timol como indicador para determinar la cantidad de grupos amino que aparecen en cada 10⁶ g de la resina a base de poliamida.

(2) Medición del índice de acidez

45 Se disolvió un gramo de cada resina a base de poliamida en 50 ml de alcohol bencílico con calentamiento y se valoró la disolución con una disolución de hidróxido de sodio 1/30 N en alcohol bencílico usando fenolftaleína como indicador para determinar la cantidad de grupos carboxilo que aparecen en cada 10⁶ g de la resina a base de poliamida.

(3) Medición de la viscosidad relativa

50 Según la norma JIS K 6810, se disolvió 1 g de cada resina a base de poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico al 98 %, y se llevó a cabo la medición a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde.

(4) Medición del número de grupos carbonato

55 Se preparó una película con un grosor de 0,05 a 0,2 mm mediante moldeo por compresión a temperatura ambiente de un polvo blanco o piezas cortadas de aglomerados obtenidos mediante extrusión en estado fundido de cada uno de los polímeros etilénicos que contienen flúor obtenidos en los ejemplos de síntesis 7 a 14 descritos posteriormente en el presente documento. En análisis espectroscópico de absorción en el infrarrojo, una película de este tipo muestra un pico asignable al grupo carbonilo de un grupo carbonato [-OC(=O)O-] a la longitud de onda de absorción de 1809 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$). Por tanto, se midió la absorbancia de ese pico de $\nu_{C=O}$. Se calculó el número (N) de grupos carbonato por 10⁶ átomos de carbono de la cadena principal usando la fórmula (1) proporcionada a continuación.

$$N = 500AW/\epsilon df \quad (1)$$

A: La absorbancia del pico de $\nu_{C=O}$ en el grupo carbonato [-OC(=O)O-];

5 ϵ : el coeficiente de extinción molar ($1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) del pico de $\nu_{C=O}$ en el grupo carbonato [-OC(=O)O-]; a partir de los datos referentes a compuestos modelo, se estimó que ϵ era de 170;

W: la masa molecular promedio de los monómeros tal como se calcula a partir de la composición de monómeros;

10 d: la densidad de la película (g/cm^3);

f: el grosor de la película (mm).

15 Se llevó a cabo el análisis espectroscópico de absorción en el infrarrojo mediante barrido de 40 veces usando un espectrómetro de Perkin-Elmer modelo 1760X FTIR (producto de Perkin-Elmer). Se sometió el espectro de IR obtenido a análisis de la línea base automático usando Perkin-Elmer Spectrum para ver. 1.4C para la medición de la absorbancia del pico a 1809 cm^{-1} . Se calculó el grosor de la película usando un micrómetro.

(5) Medición del número de grupos fluorofornilo

20 En el análisis espectroscópico en el infrarrojo de una película obtenida de la misma manera que se mencionó anteriormente en (4), aparece un pico asignable al grupo carbonilo de un grupo fluoruro de ácido carboxílico [-C(=O)F] a la longitud de onda de absorción de 1880 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Por tanto, se midió la absorbancia de ese pico de $\nu_{C=O}$. Usando la fórmula (1) facilitada anteriormente, se determinó el número de grupos fluorofornilo de la misma manera que en la medición del número de grupos carbonatos tal como se describió anteriormente en (4) excepto porque se estimó el coeficiente de extinción molar ($1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) del pico de $\nu_{C=O}$ en el grupo fluoruro de ácido carboxílico en $\epsilon = 600$ a partir de los datos referentes a compuestos modelo.

(6) Medición del número de grupos carboxilo

30 En el análisis espectroscópico en el infrarrojo de una película obtenida de la misma manera que se mencionó anteriormente en (4), aparece un pico asignable al grupo carbonilo de un grupo carboxilo [-C(=O)OH] a la longitud de onda de absorción de 1764 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Por tanto, se midió la absorbancia de ese pico de $\nu_{C=O}$. Usando la fórmula (1) facilitada anteriormente, se determinó el número de grupos carboxilo de la misma manera que en la medición del número de grupo carbonatos tal como se describió anteriormente en (4) excepto porque se estimó el coeficiente de extinción molar ($1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) del pico en el grupo carboxilo en $\epsilon = 530$ a partir de los datos referentes a compuestos modelo.

(7) Determinación de la composición del polímero etilénico que contiene flúor

40 Se determinó la composición mediante análisis de ^{19}F -RMN.

(8) Medición del punto de fusión (T_m)

45 Se usó un aparato de DSC de Seiko. Se registró el pico de fusión mientras se elevaba la temperatura a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ y se consideró la temperatura correspondiente al valor máximo como el punto de fusión (T_m).

(9) Medición de MFR (velocidad de flujo del fundido)

50 Usando un medidor del índice de fusión (producto de Toyo Seiki Seisakusho), se midió el peso (g) del polímero que fluye a través de una boquilla con un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm durante un tiempo unitario (10 minutos) bajo una carga de 5 kg a cada temperatura.

(10) Aspecto de las superficies interior y exterior de cada tubo de múltiples capas

55 Se cortó el tubo obtenido en mitades semiesféricas, y se observaron las superficies interior y exterior del tubo a simple vista o bajo un microscopio estereoscópico (x50). Se usaron los siguientes criterios en el análisis de las superficies con respecto a condiciones malas tales como rugosidad de superficie, formación de burbujas y así sucesivamente.

60 O: No se observa en absoluto un mal estado del aspecto.

Δ : Se encuentran algunos u otros malos estados en menos del 2 % de la superficie completa.

65 X: Se encuentran algunos u otros malos estados en el 2 % o más de la superficie completa.

(11) Medición de la resistencia adhesiva inicial del tubo de múltiples capas

5 Se cortaron muestras de prueba con una longitud de 5 cm y una anchura de 1 cm de cada tubo y se sometieron a una prueba de adhesión (desprendimiento a 180°) usando una máquina de pruebas universal Tensilon a una velocidad de 25 mm/minuto. Se determinó la resistencia adhesiva inicial interlaminar como la media de cinco máximos en los gráficos de elongación-resistencia a la tracción.

(12) Transmitancia luminosa total

10 Se cortó una pieza de 3 cm de largo de cada tubo y se cortó longitudinalmente en un sitio. Se fijó la pieza abierta sobre un elemento de soporte y se midió la transmitancia luminosa total usando un medidor de visibilidad (producto de Toyo Seiki Seisakusho).

15 (13) Módulo de elasticidad en tensión y resistencia a la tracción

Los valores (MPa) notificados en el presente documento son los medidos a temperatura ambiente según la norma ASTM D 638 (1999) (velocidad de tracción: 50 cm/min).

20 (14) Medición de cambio de tamaño tras inmersión en un combustible

25 Se cortó una sección de 30 cm de largo de cada tubo, y se selló CM15 [tolueno:xileno:metanol = 42,5:42,5:15 (en volumen)] en la sección de tubo usando el montaje Swagelok (disponible de Osaka Valve Fittings). Además, se sumergió este tubo en un baño de CM15 mantenido a una temperatura constante (40 Swagelok C) durante 1000 horas. Se llevaron a cabo mediciones de tamaño antes y después de la inmersión y se calculó el porcentaje de cambio tal como sigue: (cambio de tamaño/tamaño original) × 100. Se expresó cada valor medido en cuanto a valor absoluto.

30 (15) Velocidad de permeación de combustible

35 Se cortó una sección de 200 cm de largo del tubo y se selló el producto químico líquido (CM15) en la sección de tubo. Además, se colocó esta sección de tubo en un termostato mantenido a una temperatura constante (27 °C) y se pesó. Se calculó la velocidad desde el punto de tiempo de llegada a una velocidad constante de pérdida de peso por tiempo unitario. Se usó el área de superficie interior de la sección de tubo como área para el cálculo.

Ejemplo de síntesis 1: Síntesis de resina a base de poliamida PA-A (nailon 12) (referencia, no según la invención)

40 Se cargó un autoclave con 20 °kg de ω-laurolactama y 1 °kg de agua destilada y, tras la sustitución por nitrógeno, se elevó la temperatura hasta 280 °C. Entonces, se mantuvo el interior del sistema a 3,2 MPa a la misma temperatura durante 5 horas, seguido por liberación gradual de la presión. Durante el periodo de liberación de la presión hasta el retorno del sistema a presión atmosférica, se permitió que la ω-laurolactama se disolviera en agua y, tras la disolución, se agitó la disolución. Tras el retorno del sistema a presión atmosférica, se añadieron 100 g de ácido esteárico y se agitó adicionalmente la mezcla resultante a 260 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 5 horas. Entonces se descargó el contenido, se enfrió con agua y se sometió a un peletizador para dar aglomerados blancos (resina a base de poliamida PA-A). Los análisis revelaron que estos aglomerados tenían un punto de fusión de 178 °C, un índice de acidez de 28 (equivalentes/10⁶ g), un índice de amina de 6,8 (equivalentes/10⁶ g) y una viscosidad relativa de 3,0.

50 Ejemplo de síntesis 2: Síntesis de resina a base de poliamida PA-B (nailon 12)

Se obtuvo resina a base de poliamida PA-B de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 1 excepto porque se omitió la adición de ácido esteárico y porque el tiempo de agitación en una atmósfera de nitrógeno fue de 4 horas. Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 1.

55 Ejemplo de síntesis 3: Síntesis de resina a base de poliamida PA-C (nailon 11) (referencia, no según la invención)

60 Se cargó un autoclave con 20 kg de ácido 11-aminoundecanoico en forma de polvo, 5 kg de agua destilada y 100 g de una disolución acuosa al 30 % de ácido fosfórico y, tras la sustitución por nitrógeno, se cerró herméticamente. Se elevó la temperatura hasta y se mantuvo a 120 °C durante 2 horas y luego se elevó adicionalmente hasta 220 °C, y se mantuvo el interior del sistema a esa temperatura y a presión de 0,4 MPa durante 2 horas, seguido por liberación gradual de la presión. Durante el periodo de liberación de la presión hasta el retorno del sistema a presión atmosférica, se permitió que el ácido 11-aminoundecanoico se disolviera en agua y, tras la disolución, se agitó la disolución. Tras el retorno del sistema a presión atmosférica, se añadieron 110 g de ácido esteárico y se agitó adicionalmente la mezcla resultante a 265 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 4 horas. Entonces se descargó el contenido, se enfrió con agua y se sometió a un peletizador para dar aglomerados blancos (resina a base de poliamida PA-C). Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 1.

65

Ejemplo de síntesis 4: Síntesis de resina a base de poliamida PA-D (nailon 11)

5 Se obtuvieron aglomerados (resina a base de poliamida PA-D) de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 3 excepto porque se omitió la adición de ácido esteárico y porque el tiempo de agitación en una atmósfera de nitrógeno fue de 3 horas. Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de síntesis 5: Síntesis de resina a base de poliamida PA-E (nailon 12 que contiene plastificante)

10 Se combinaron en seco entre sí la resina a base de poliamida PA-B obtenida en el ejemplo de síntesis 2 y *N*-etiltoluenosulfonamida en una razón en peso de 95/5, y se extruyó la mezcla resultante a 260 °C y una velocidad de descarga de 350 g/minuto usando una extrusora de doble husillo (Ikegai Corporation modelo PCM-45) y, tras enfriar con agua, se sometió la mezcla extruida a un peletizador para dar aglomerados blancos (resina a base de poliamida PA-E). Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 1.

15 Ejemplo de síntesis 6: Síntesis de resina a base de poliamida PA-F (nailon 6)

20 Se cargó un autoclave con 20 kg de ϵ -caprolactama y 2 kg de agua destilada y, tras la sustitución por nitrógeno, se elevó la temperatura hasta 120 °C. Mientras se mantenía esa temperatura, se permitió que la ϵ -caprolactama se disolviera en agua y, tras la disolución, se inició la agitación. Se elevó la temperatura adicionalmente hasta 220 °C, y se mantuvo el interior del sistema a esa temperatura y a una presión de 0,4 MPa durante 5 horas. Entonces se elevó la temperatura hasta 250 °C con liberación gradual de la presión. Tras el retorno del sistema a presión atmosférica, se agitó adicionalmente el contenido a 250 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, luego se descargó, se enfrió con agua y se sometió a un peletizador para dar aglomerados blancos. Entonces se sumergieron estos aglomerados en agua destilada a 80 °C durante 12 horas para la extracción de sustancias de baja masa molecular tales como el monómero. Se secaron los aglomerados concienzudamente y se sometieron al procedimiento posterior. Los resultados de los análisis de los aglomerados (resina a base de poliamida PA-F) tras secar se muestran en la tabla 1.

30 [Tabla 1]

Ejemplo de síntesis	Resina a base de poliamida		Índice de amina (equivalentes/10 ⁶ g)	Índice de acidez (equivalentes/10 ⁶ g)	Punto de fusión (°C)	Viscosidad relativa
1	PA-A	Nailon 12	6,8	28	178	3,0
2	PA-B	Nailon 12	24	29	178	3,2
3	PA-C	Nailon 11	8,4	33	186	2,9
4	PA-D	Nailon 11	32	34	186	2,9
5	PA-E	Nailon 12 + plastificante	23	28	174	3,0
6	PA-F	Nailon 6	31	35	224	3,4

Ejemplo de síntesis 7: Síntesis de polímero etilénico que contiene flúor F-A

35 Se cargó un autoclave con 380 l de agua destilada y, tras la sustitución por nitrógeno concienzuda, se cargó adicionalmente con 75 kg de 1-fluoro-1,1-dicloroetano, 155 kg de HFP y 0,5 kg de perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno). Se mantuvo el interior del sistema a 35 °C y a una velocidad de agitación de 200 rpm. Entonces, se alimentó TFE bajo presión hasta llegar a 0,7 MPa, luego se alimentó etileno bajo presión hasta llegar a 1,0 MPa y, después de eso, se cargaron 2,4 kg de peroxidicarbonato de di-*n*-propilo en el autoclave para iniciar la polimerización. Para
40 compensar la caída de presión dentro del sistema resultante del progreso de la polimerización, se alimentó de manera continua un gas mixto compuesto por TFE/etileno/HFP = 40,5/44,5/15,0 (en porcentaje en moles) para de ese modo mantener la presión dentro del sistema a 1,0 MPa. Además, se alimentó de manera continua una cantidad total de 1,5 kg de perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno), y se continuó la agitación durante 20 horas. Tras la liberación de la presión hasta presión atmosférica, se lavó el producto de reacción con agua y se secó para dar 205 kg de un polvo (polímero etilénico que contiene flúor F-A). Los resultados de los análisis del polvo obtenido se muestran en la
45 tabla 2.

Ejemplos de síntesis 8 y 9: Síntesis de polímeros etilénicos que contienen flúor F-B y F-C

50 Se obtuvieron los polímeros etilénicos que contienen flúor F-B y F-C de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 7 según las composiciones de monómeros respectivas mostradas en la tabla 2. Los resultados de los análisis de los polímeros obtenidos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de síntesis 10: Polímero etilénico que contiene flúor F-D

55

Se cargó un autoclave con 400 l de agua destilada y, tras la sustitución por nitrógeno concienzuda, se cargó adicionalmente con 320 kg de perfluorociclobutano, 80 kg de HFP, 19 kg de TFE y 6 kg de VdF. Se mantuvo el interior del sistema a 35 °C y a una velocidad de agitación de 180 rpm. Entonces, se alimentaron 5 kg de peroxidicarbonato de di-*n*-propilo para iniciar la polimerización. Para compensar la caída de presión dentro del sistema resultante del progreso de la polimerización, se alimentó de manera continua un gas mixto compuesto por TFE/VdF/HFP = 50/40/10 (en porcentaje en moles) para de ese modo mantener la presión dentro del sistema a un nivel constante. Tras 30 horas de agitación continua y la posterior liberación de la presión hasta presión atmosférica, se lavó el producto de reacción con agua y se secó para dar 195 kg de un polvo (polímero etilénico que contiene flúor F-D). Los resultados de los análisis del polvo obtenido se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de síntesis 11: Síntesis de polímero etilénico que contiene flúor F-E

Se cargó un autoclave con 400 l de agua destilada y, tras la sustitución por nitrógeno concienzuda, se cargó adicionalmente con 75 kg de 1-fluoro-1,1-dicloroetano, 190 kg de HFP y 1,5 kg de perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno). Se mantuvo el interior del sistema a 35 °C y a una velocidad de agitación de 200 rpm. Entonces, se alimentó TFE bajo presión hasta llegar a 0,7 MPa, luego se alimentó etileno bajo presión hasta llegar a 10 kg/cm² y, después de eso, se cargaron 2,6 kg de peroxidicarbonato de di-*n*-propilo en el autoclave para iniciar la polimerización. Para compensar la caída de presión dentro del sistema resultante del progreso de la polimerización, se alimentó de manera continua un gas mixto compuesto por TFE/etileno/HFP = 40,5/42,5/17,0 (en porcentaje en moles) para de ese modo mantener la presión dentro del sistema a 1,0 MPa. Tras 30 horas de agitación continua y la posterior liberación de la presión hasta presión atmosférica, se lavó el producto de reacción con agua y se secó para dar 178 kg de un polvo. Entonces se sometió el polvo obtenido a una extrusora de un único husillo (Tanabe Plastic Kikai modelo VS50-24). La extrusión a una temperatura de cilindro de 320 °C dio aglomerados (polímero etilénico que contiene flúor F-E). Los resultados de los análisis de los aglomerados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de síntesis 12: Síntesis de polímero etilénico que contiene flúor F-F

Se cargó un autoclave con 25 kg de agua destilada y, tras la sustitución por nitrógeno concienzuda, se cargó adicionalmente con 50 kg de perfluorociclobutano y 10 kg de perfluoro(metil vinil éter), y se mantuvo el interior del sistema a 35 °C y a una velocidad de agitación de 215 rpm. Entonces, se alimentó TFE bajo presión hasta llegar a 0,78 MPa y, luego, se alimentaron 150 kg de peroxidicarbonato de di-*n*-propilo para iniciar la polimerización. Para compensar la caída de presión dentro del sistema resultante del progreso de la polimerización, se alimentó de manera continua un gas mixto compuesto por perfluorociclobutano/TFE/perfluoro(metil vinil éter) = 10/76,6/13,4 (en porcentaje en moles) para de ese modo mantener la presión dentro del sistema a 0,78 MPa. Tras 30 horas de agitación continua y la posterior liberación de la presión hasta presión atmosférica, se lavó el producto de reacción con agua y se secó para dar 30 kg de un polvo (polímero etilénico que contiene flúor FF). Los resultados de los análisis del polvo obtenido se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de síntesis 13: Síntesis de polímero etilénico que contiene flúor F-G

Se cargó un autoclave con 9,5 kg del polímero etilénico que contiene flúor F-B obtenido en el ejemplo de síntesis 8, 700 g de amoníaco acuoso al 28 % y 10 l de agua destilada, se calentó el sistema con agitación, y se continuó la agitación a 80 °C durante 7 horas. Se lavó el contenido con agua y se secó para dar 9,5 kg de un polvo. Tal tratamiento convirtió los grupos funcionales activos (grupos carbonato y fluorofórmilo) del polímero en grupos amida de reactividad baja. El análisis espectroscópico en el infrarrojo confirmó que esta conversión en grupos amida era cuantitativa. Los resultados de los análisis del polímero tras el tratamiento anterior se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de síntesis 14: Síntesis de polímero etilénico que contiene flúor F-H

Se mezclaron el polímero etilénico que contiene flúor F-B obtenido en el ejemplo de síntesis 8 y negro de acetileno en una mezcladora Henschel en una razón en peso de 86:14, seguido por amasado en estado fundido a 245 °C en una extrusora de doble husillo de 40 Φ (por motivos de conveniencia, la mezcla que contiene negro de acetileno obtenida se denomina "polímero que contiene flúor F-H"). Los resultados de los análisis de la misma se muestran en la tabla 2.

En la tabla 2, TFE representa tetrafluoroetileno, Et etileno, HFP hexafluoropropileno, VdF fluoruro de vinilideno, PMVE perfluoro(metil vinil éter) y HF-Pe perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno).

[Tabla 2]

Ejemplo de síntesis	Fluororresina										Transmitancia luminosa total de una película de 500 µm de grosor	Punto de fusión (°C)	MFR (g/10 mm) 285 °C
	Designación	Composición de monómeros (% en moles)						Contenido en grupos carbonilo (grupos/ 1 x 10 ⁶ átomos de carbono de cadena principal)					
		TFE	Et	HFP	VdF	PMVE	HFPe	Grupo carbonato	Grupo fluoroformilo				
7	F-A	40,8	44,8	13,9	-	-	-	0,5	300	3	92	162,5	50
8	F-B	46,2	43,8	9,5	-	-	-	0,5	255	5	91	194,3	25
9	F-C	47,1	44,1	8,3	-	-	-	-	189	7	90	207,4	18
10	F-D	51,3	-	9,8	38,9	-	-	0,5	311	3	92	169,2	40
11	F-E	40,5	45,0	14,0	-	-	-	0,5	67	67	91	170,2	24
12	F-F	84,5	-	-	-	15,5	-	-	330	3	90	210,0	20
13	F-G	46,1	43,8	9,6	-	-	-	0,5	No detectado	No detectado	91	193,5	20
14	F-H	46,1	43,8	9,6	-	-	-	0,5	75	37	-	196,1	4

Ejemplo experimental 1

5 Usando una máquina de coextrusión de tres capas de tres resinas equipada con una boquilla de múltiples colectores, se moldeó de manera continua un tubo con un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm cuya capa exterior estaba formada por un elastómero termoplástico, cuya capa intermedia estaba formada por una resina a base de poliamida y cuya capa interior estaba formada por un polímero etilénico que contiene flúor alimentando el elastómero termoplástico, resina a base de poliamida y polímero etilénico que contiene flúor especificados en la tabla 3 a las extrusoras para las capas exterior, intermedia e interior, respectivamente. Las condiciones de moldeo y los resultados de evaluación del tubo obtenido se muestran en la tabla 3.

Ejemplos experimentales 2-20

15 Se moldearon tubos de la misma manera que en el ejemplo experimental 1 excepto porque las resinas y las condiciones de moldeo usadas en los ejemplos experimentales 2-11 fueron tal como se muestra en la tabla 3 y las usadas en los ejemplos experimentales 12-20 fueron tal como se muestra en la tabla 4. Las condiciones de moldeo y los resultados de evaluación de los tubos obtenidos en los ejemplos experimentales 2-11 se muestran en la tabla 3 y las de los ejemplos experimentales 12-20 se muestran en la tabla 4.

20 Los ejemplos experimentales 3, 9 y 12-20 son ejemplos de referencia/comparativos no según la invención.

25 En las tablas 3 y 4, el elastómero termoplástico TPU-1 representa 2288 (elastómero a base de poliuretano producido usando un poliéter poliol como diol de cadena larga; producto de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co.), TPU-2 representa 1078 (elastómero a base de poliuretano producido usando un poliéster poliol como diol de cadena larga; producto de Dainichiseika Color & Chemicals) y TPU-3 representa 890 (elastómero a base de poliuretano producido usando un policarbonato poliol como diol de cadena larga; producto de Dainichiseika Color & Chemicals).

[Tabla 3]

		Ejemplo experimental										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Polímero termoplástico de capa exterior	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU2	TPU3
	Resina de capa intermedia	PA-E	PA-E	PA-E	PA-E	PA-E	PA-E	PA-D	PA-B	PA-F	PA-E	PA-E
Resina de capa interior	F-A	F-B	F-C	F-D	F-E	F-F	F-F	F-B	F-B	F-B	F-B	F-B
Capa exterior	210	210	210	210	210	210	210	210	210	240	210	210
Capa intermedia	210	210	210	210	210	210	210	210	210	240	210	210
Capa interior	210	220	230	220	220	220	220	220	220	220	220	220
Temperatura de la boquilla (°C)	220	230	235	230	230	230	230	230	230	240	230	230
Velocidad de despegue del tubo (m/min)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	6	6
Capa exterior	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Grosor de cada capa (mm)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Capa interior	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Transmitancia luminosa total (%)	79	80	81	80	81	80	80	81	80	78	80	79
Módulo de elasticidad en tensión (MPa)	175	170	170	165	175	165	165	170	170	170	165	170
Aspecto de las superficies interior y exterior	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Resistencia adhesiva (N/cm)	Capa exterior/capa intermedia	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento
	Capa intermedia/capa interior	45	47	47	43	45	35	46	47	49	47	47

[Tabla 4]

		Ejemplo experimental									
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Polímero termoplástico de capa exterior		TPU-1	TPU-1	TPU-2	TPU-2	TPU-1	TPU-1	TPU-1	TPU-2	-	
Resina de capa intermedia		PA-C	PA-C	PA-A	PA-A	PA-B	PA-B	-	-	PA-E	
Resina de capa interior		F-B	F-B	F-A	F-A	F-G	F-G	F-B	F-A	F-G	
Capa exterior		210	210	210	210	210	210	210	210	210	
Capa intermedia		245	210	245	210	245	210	-	-	210	
Capa interior		260	210	260	210	260	210	210	210	210	
Temperatura de la boquilla (°C)		260	220	260	220	260	220	240	220	260	
Temperatura de despegue del tubo (m/min)		6	6	6	6	6	6	6	6	6	
Grosor de cada capa (mm)		1	1	1	1	1	1	1	1	-	
Capa intermedia		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	1,05	
Capa interior		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	
Transmitancia luminosa total (%)		40	80	40	79	42	53	82	82	67	
Módulo de elasticidad en tensión (MPa)		-	-	-	-	-	-	-	-	900	
Aspecto de las superficies interior y exterior		Fallo en moldeado x	O	Fallo en moldeado x	O	Fallo en moldeado x	O	O	O	O	
Resistencia adhesiva (N/cm)	Capa exterior/capa intermedia	-	Sin desprendimiento	-	Sin desprendimiento	-	Sin desprendimiento	5	5	45	
	Capa intermedia/capa interior	-	8	-	7	-	6	-	-	-	

Tal como resulta evidente a partir de los resultados mostrados en la tabla 3 y la tabla 4, los tubos de los ejemplos experimentales 1-11 eran todos satisfactorios en el aspecto de las superficies interior y exterior y en las resistencias adhesivas interlaminares iniciales. Incluso cuando la resina a base de poliamida que forma la capa intermedia era una que contenía plastificante, el aspecto y las resistencias adhesivas iniciales eran buenos. Por el contrario, los tubos del ejemplo experimental 13 y ejemplo experimental 15, en los que las resinas a base de poliamida usadas tenían un índice de amina bajo, y los tubos del ejemplo experimental 12 y ejemplo experimental 14, en los que las resinas a base de poliamida usadas tenían un índice de amina bajo y la temperatura de la boquilla en el moldeo estaba por debajo de 250 °C, eran inferiores o bien en la resistencia adhesiva de la capa intermedia/capa interior inicial o bien en el aspecto de las superficies interior y exterior.

Los tubos de los ejemplos experimentales 16 y 17, en los que el polímero etilénico que contiene flúor usado era uno que contenía grupo amida resultante de la conversión de grupo que contiene grupo carbonilo en grupo amida, eran inferiores en las resistencias adhesivas de capa intermedia/capa interior iniciales y en el aspecto de las superficies interior y exterior, independientemente de la temperatura de la boquilla en el moldeo de tubos.

Cuando no se empleó capa intermedia de poliamida, incluso los polímeros etilénicos que contienen flúor, que contienen grupo carbonilo no pudieron proporcionar una buena adhesión, tal como se muestra mediante los resultados de los ejemplos experimentales 18 y 19.

Tal como se muestra mediante el resultado del ejemplo experimental 20, el tubo de dos capas con una poliamida como capa exterior era inferior en transmitancia luminosa total.

Ejemplos experimentales 21-24 (referencia, no según la invención)

Usando una máquina de coextrusión de tres capas de tres resinas equipada con una boquilla de múltiples colectores, se moldearon de manera continua tubos cuya capa exterior estaba formada por un elastómero termoplástico, cuya capa intermedia estaba formada por una resina a base de poliamida y cuya capa interior estaba formada por un polímero etilénico que contiene flúor alimentando el elastómero termoplástico, resina a base de poliamida y polímero etilénico que contiene flúor especificados respectivamente en la tabla 5 a las extrusoras para las capas exterior, intermedia e interior, respectivamente. Las condiciones de moldeo y los resultados de evaluación del tubo obtenido se muestran en la tabla 5.

En la tabla 5, el elastómero termoplástico OP-1 representa el elastómero basado en poliolefina Santoprene 191-70PA (producto de AES Japan Ltd.).

[Tabla 5]

		Ejemplo experimental			
		21	22	23	24
Polímero termoplástico de capa exterior		OP1	OP1	OP1	OP1
Resina de capa intermedia		PA-E	PA-E	PA-A	PA-E
Resina de capa interior		F-B	F-H	F-B	F-B
Temperatura del cilindro (°C)	Capa exterior	210	210	210	210
	Capa intermedia	245	245	245	245
	Capa interior	250	260	250	250
Temperatura de la boquilla (°C)		235	245	235	270
Velocidad de despegue del tubo (m/min)		2	2	2	2
Grosor de cada capa (mm)	Capa exterior	0,2	0,2	0,2	0,2
	Capa intermedia	0,15	0,15	0,15	0,15
	Capa interior	0,8	0,8	0,8	0,8
Diámetro de tubo (mm)		15	15	15	-
Aspectos de las superficies interior y exterior del tubo		○	○	○	Fallo en moldeo x
Módulo de elasticidad en tensión (MPa)		150	170	200	No medido
Valor de resistencia del tubo (MΩ/sq)		-	0,2	-	-
Resistencia adhesiva (N/cm)	Capa exterior/capa intermedia	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	-
	Capa intermedia/capa interior	Sin desprendimiento	Sin desprendimiento	10	-

5 Tal como se resulta evidente a partir de los resultados mostrados en la tabla 5, los tubos de los ejemplos experimentales 21 y 22, en los que la capa interior se formó de un polímero etilénico que contiene flúor derivado de TFE/Et/HFP/HF-Pe y la laminación se llevó a cabo a una temperatura de la boquilla inferior a 250°C, eran satisfactorios en el aspecto de las superficies interior y exterior del tubo y en las resistencias adhesivas interlaminares iniciales. El tubo del ejemplo experimental 23, en el que la resina a base de poliamida usada tenía un índice de amina bajo, era inferior en la resistencia adhesiva de capa intermedia/capa interior inicial. En el ejemplo experimental 24, en el que la temperatura de la boquilla estaba por debajo de 250 °C, no pudieron moldearse tubos.

10 **Aplicabilidad industrial**

15 La invención, que tiene la constitución descrita anteriormente en el presente documento, puede proporcionar piezas moldeadas de resina laminada que son excelentes en flexibilidad, impermeabilidad a líquidos químicos, resistencia química, calidad de barrera y resistencia bacteriana, entre otras, no mostrarán cambios de tamaño tras inmersión en combustibles y son excelentes en resistencia adhesiva interlaminar. Los artículos moldeados de múltiples capas que pueden obtenerse basándose en las piezas moldeadas de resina laminada mencionadas anteriormente pueden usarse adecuadamente como tubos o tubos flexibles o en otros campos de aplicación.

REIVINDICACIONES

1. Pieza moldeada, que es una pieza moldeada de resina laminada que comprende, laminadas en ese orden y firmemente adheridas entre sí mediante unión por fusión térmica,
- 5
- (i) una capa de polímero termoplástico (A), en la que el polímero termoplástico comprende al menos una especie seleccionada de un elastómero a base de estireno/butadieno, un elastómero a base de poliolefina, un elastómero a base de poliéster, un elastómero a base de poliuretano, un elastómero a base de poli(cloruro de vinilo) y un elastómero a base de poliamida,
- 10
- (ii) una capa de resina a base de poliamida (B), en la que la resina a base de poliamida tiene un índice de amina, determinado mediante valoración de una disolución de 1 g de resina en 50 ml de *m*-cresol con ácido *p*-toluenosulfónico acuoso 1/10 N usando azul timol como indicador, de 10-60 (equivalentes/10⁶ g), y
- 15
- (iii) una capa de resina termoplástica (C) en la que la resina termoplástica
- contiene un grupo funcional que contiene un grupo carbonilo seleccionado de grupos o enlaces carbonilo, carbonato, haloformilo, formilo, carboxilo, éster, anhídrido de ácido [-C(=O)O-C(=O)-] e isocianato, y
 - comprende un polímero etilénico que contiene flúor;
- 20
- pudiendo obtenerse dicha pieza moldeada mediante un método que comprende laminación por coextrusión simultánea de múltiples capas usando una máquina de coextrusión que comprende una boquilla y una pluralidad de extrusoras cada una para alimentar una resina a dicha boquilla, en la que la temperatura de la boquilla es ≤ 230 °C.
- 25
2. Pieza moldeada según la reivindicación 1, en la que el elastómero termoplástico es un elastómero a base de poliuretano.
- 30
3. Pieza moldeada según la reivindicación 1 o 2, en la que la resina a base de poliamida tiene un índice de acidez, determinado mediante valoración de una disolución de 1 g de resina en 50 ml de alcohol bencílico con NaOH acuoso 1/30 N usando fenolfaleína como indicador, de ≤ 80 (equivalentes/10⁶ g).
- 35
4. Pieza moldeada de resina laminada según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que tiene un módulo de elasticidad en tensión, medido a temperatura ambiente según la norma ASTM D 638 a una velocidad de tracción de 50 cm/min, de < 400 MPa.
- 40
5. Pieza moldeada según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la capa (B) tiene un grosor que no supera un quinto del grosor de la capa (A).
6. Pieza moldeada según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que tiene una transmitancia luminosa total, medida usando un medidor de opacidad, de ≥ 75 %.
- 45
7. Método para producir la pieza moldeada según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende laminación por coextrusión simultánea de múltiples capas usando una máquina de coextrusión que comprende una boquilla y una pluralidad de extrusoras cada una para alimentar una resina a dicha boquilla, en la que la temperatura de la boquilla es ≤ 230 °C.
- 50
8. Artículo, que es un artículo moldeado de múltiples capas que comprende la pieza moldeada según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
9. Artículo según la reivindicación 8 que es un tubo flexible o un tubo.
- 55
10. Artículo según la reivindicación 8 que es un tubo flexible o un tubo para el transporte de productos químicos líquidos, para alimentar un recubrimiento o para una bebida, y tiene la capa (A) como capa exterior y la capa (C) como capa interior.