

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 988**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 16/24 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 14/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2006 PCT/US2006/024704**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2007 WO07018783**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2006 E 06773949 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 1922340**

54 Título: **Polimerización de fluoropolímeros usando tensioactivos no fluorados**

30 Prioridad:

08.08.2005 US 706464 P

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

11.05.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2.
King Of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**DURALI, MEHDI;
HEDHLI, LOTFI y
AMIN-SANAYEI, RAMIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 611 988 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

Polimerización de fluoropolímeros usando tensioactivos no fluorados

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la polimerización en un medio acuoso de monómeros, y especialmente de fluoromonómeros, usando tensioactivos no fluorados; y los fluoropolímeros formados a partir de los mismos. Específicamente, el método de polimerización usa uno o más tensioactivos no fluorados seleccionados entre el grupo que consiste en poli(ácido vinilfosfónico), poli(ácidos acrílicos), poli(ácido vinil sulfónico) y sus sales. Adicionalmente, el uso de poli(ácido vinilfosfónico), poli(ácidos acrílicos), poli(ácido vinil sulfónico) como tensioactivos en polimerización acuosa por radicales libres también resulta novedoso.

10 Antecedentes de la invención

Los fluoropolímeros se producen principalmente por medio de reacciones de polimerización heterogéneas, incluyendo sistemas de suspensión, emulsión y microemulsión. Generalmente, cada una de estas reacciones requiere al menos un monómero y un iniciador de radicales en un medio de reacción apropiado. Además, las polimerizaciones en emulsión de monómeros que contienen halógeno generalmente requieren un tensioactivo capaz de emulsionar tanto los reaccionantes como los productos de reacción durante el tiempo que dura la reacción de polimerización. La elección del tensioactivo en la síntesis de los fluoropolímeros es generalmente un tensioactivo de perfluoroalquilo. El tensioactivo de perfluoroalquilo más común en la producción de polímeros halogenados es perfluorooctanoato de amonio (AFPO).

20 La polimerización en emulsión de fluoruro de vinilideno (VF₂) usando un tensioactivo fluorado y peroxidicarbonato de isopropilo (IPP) como iniciador de radicales libres, se muestra en la patente de Estados Unidos N.º 3.475.396. Este proceso de polimerización se ha refinado para proporcionar polímeros que tienen diversas propiedades mejoradas. Véase las patentes de Estados Unidos 3.857.827; 4.076.929; 4.360.652; 4.569.978; 6.187.885.

25 No obstante, los fluorotensioactivos son materiales especializados y costosos. Además, debido a su elevada estabilidad, tienden a persistir en el medio ambiente. Debido a su resistencia a la degradación química, los tensioactivos de fluoroalquilo tienen el potencial de acumularse en el medio ambiente y en los organismos. De igual forma, el elevado grado de fluoración del tensioactivo evita la transferencia de átomos entre una cadena polimérica en desarrollo y el tensioactivo durante la polimerización, lo cual tiene como resultado menores pesos moleculares en el producto y la probable inhibición de la reacción.

30 Se necesitan nuevos procesos de polimerización que utilicen tensioactivos que no sean de perfluoroalquilo o cantidades menores de tensioactivos de perfluoroalquilo. Con el fin de abordar esta cuestión, se han intentado diversos enfoques para reducir o eliminar el uso de tensioactivos de perfluoroalquilo en la polimerización de monómeros que contienen halógeno.

35 Se ha demostrado algunos procesos de polimerización en emulsión que emplean tensioactivos parcialmente fluorados en lugar de tensioactivos perfluorados. Véase las patentes de Estados Unidos 4.524.197; 5.763.552. Otro intento para reducir la cantidad de tensioactivo de perfluoroalquilo en polimerización heterogénea implicó un protocolo en el que se añadió un tensioactivo fluorado convencional en combinación con un tensioactivo de hidrocarburo no fluorado. No obstante, esta modificación sirvió para rebajar sustancialmente la velocidad de la reacción. Véase, el documento WO 95-08598A.

40 La patente de Estados Unidos 2 559 752 cedida a E.I. du Pont de Nemours se refiere a "Aqueous colloidal dispersions of polymers". Las dispersiones coloidales acuosas estables de compuestos orgánicos polimerizados etilénicamente insaturados se obtienen llevando a cabo la polimerización en presencia de un iniciador de polimerización soluble en H₂O, tal como un persulfato alcalino o un compuesto azo alifático (consúltese. patente de Estados Unidos 2.471.959, C.A. 43, 6002 g) y un agente de dispersión ionizable polifluorado (I). El I se toma a partir de diversos grupos de compuestos que incluyen:

- 45 - poli(ácidos fluoroalcanoicos), X(CF₂)_nCO₂H, poli(di-H-fosfatos de fluoroalquilo), X(CF₂)_nCH₂OPO(OH)₂ [que se puede obtener a partir de X(CF₂)_nCH₂OH y P₂O₅ o POC_l3] y sus sales metálicas alcalinas o de NH₄;
- poli(H sulfatos de fluoroalquilo), X(CF₂)_nCH₂OSO₃H y sus sales metálicas alcalinas o de NH₄;
- poli(ácidos fluoro alcano fosfónicos, H(CF₂)_nPO(OH)₂ [que se pueden obtener a partir de C₂F₄ y un fosfito de dialquilo en presencia de un catalizador que produce radicales libres, seguido de hidrólisis] y sus sales de Na o NH₄.

50 El documento US 6.869.997 describe el uso de una sal de ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico como tensioactivo en la preparación de un fluoropolímero.

El documento US 6.841.616 describe el uso de un tensioactivo basado en silano como tensioactivo en la preparación de un fluoromonómero. El documento EP1475395 divulga la polimerización de fluoromonómeros

usando una sal de ácido aliloxi hidroxipropano sulfónico como tensioactivo.

Ninguna de las menciones descritas de la técnica anterior menciona el uso de poli(ácidos vinil fosfónicos no fluorados), poli(ácidos acrílicos), poli(ácido vinil sulfónico) o sus sales como tensioactivos en la síntesis de polímeros fluorados.

- 5 Sorprendentemente, se ha descubierto que el poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácidos acrílicos), poli(ácido vinil sulfónico) o sus sales se podrían usar como tensioactivos en la síntesis de base acuosa de polímeros, y especialmente de polímeros fluorados, y de este modo eliminar o significativamente reducir el uso de tensioactivos fluorados.

Sumario de la invención

- 10 La invención se refiere a un proceso de preparación de un fluoropolímero en un medio de reacción acuoso que comprende:

- 15 a) formar una emulsión acuosa que comprende al menos un iniciador de radicales, al menos un tensioactivo fluorado y al menos un fluoromonómero seleccionado entre el grupo que consiste en: fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo, hexafluoroisobutileno, perfluorobutiletieno, pentafluoropropeno, 3,3,3-trifluoro-1-propeno, 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoropropeno, un éter vinílico fluorado, un éter alílico fluorado, un éter alílico no fluorado, un dioxol fluorado, y sus combinaciones, y b) iniciar la polimerización de dicho fluoromonómero, en el que dicho tensioactivo no fluorado es un poliácido seleccionado entre el grupo que consiste en poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico), y sus sales.

- 20 La invención se refiere además a una resina de fluoropolímero formada en un medio acuoso usando un tensioactivo no fluorado seleccionado entre el grupo que consiste en poli(ácido fosfónico), poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico) y sus sales.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a la polimerización de fluoropolímeros usando como tensioactivo poli(ácido vinilfosfónico), poli(ácidos acrílicos) y poli(ácido vinil sulfónico), y sus sales.

- 25 En el proceso de la invención, se lleva a cabo una reacción de polimerización introduciendo agua (preferentemente agua desionizada) en un reactor, al menos un tensioactivo no fluorado, al menos un monómero, preferentemente al menos un fluoromonómero, y opcionalmente, un agente de transferencia de cadena y un anticoagulante. Se puede purgar aire del reactor antes de la introducción del fluoromonómero. Se añade agua al reactor antes de llevar el reactor hasta la temperatura de partida deseada, pero se pueden añadir los otros materiales antes o después de llevar al reactor hasta la temperatura. Se añade al menos un iniciador de radicales para comenzar y mantener la reacción de polimerización. Opcionalmente, se puede añadir un monómero para suministrar el monómero que se ha consumido, y opcionalmente se pueden añadir otros materiales durante el transcurso de la polimerización para mantener la reacción y el control de las propiedades del producto final.

Tensioactivo

- 35 El término "tensioactivo" significa un tipo de molécula que tiene partes tanto hidrófobas como hidrófilas, lo cual permite estabilizar y dispersar moléculas hidrófobas y agregados de moléculas hidrófobas en sistemas acuosos. Los poliácidos de la invención incluyen el ácido, así como también los ácidos completamente o parcialmente neutralizados, preferentemente como sales de sodio o amonio.

Poli(ácido acrílico) incluye tanto poli(ácido acrílico) como poli(ácido metacrílico).

- 40 Los tensioactivos de poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico) y poli(ácido vinil fosfónico) se usan de un 0,001-2 % en peso, preferentemente de 0,001-0,5 % en peso, basado en el monómero total.

Los tensioactivos de poli(ácido alquil fosfónico), poli(ácido fosfónico), poli(ácido acrílico) y poli(ácido vinil sulfónico) y sus sales de la invención son todas moléculas de bajo peso molecular solubles en agua o dispersables en agua.

- 45 Los tensioactivos de poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico) y poli(ácido vinil sulfónico) de la invención incluyen copolímeros de los ácidos con uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados, y el propio copolímero debe ser soluble en agua o dispersable en agua.

También se pueden usar otros co-tensioactivos con los tensioactivos de poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico) y poli(ácido vinil sulfónico) de la invención. Los co-tensioactivos preferidos son tensioactivos de hidrocarburos no fluorados, un tensioactivo de siloxano o una de sus combinaciones.

50

Monómeros

Los monómeros útiles en la polimerización de base acuosa de la invención que usa tensioactivos de poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico) y poli(ácido vinil sulfónico) son cualesquiera monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros útiles incluyen, pero sin limitarse a, ácido acrílico y ésteres acrílicos tales como (met)acrilatos de alquilo, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, ésteres maleico tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de di-n-propilo, maleato de diisopropilo, maleato de di-2-metoxietilo, ésteres fumáricos tales como fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de di-n-propilo, fumarato de diisopropilo, estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno y acrilonitrilo, anhídridos, ésteres vinílicos, alfa-olefinas, ésteres de mono y dialquilo sustituidos o no sustituidos de ácidos dicarboxílicos insaturados, sustancias aromáticas de vinilo y monómeros cíclicos.

Fluoromonómeros

El término "fluoromonómero" o la expresión "monómero fluorado" significa un alqueno polimerizable que contiene al menos un átomo de flúor, grupo fluoroalquilo, o grupo fluoroalcoxi ligado al doble enlace del alqueno que experimenta la polimerización. El término "fluoropolímero" significa un polímero formado por medio de polimerización de al menos un fluoromonómero, e incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y polímeros superiores que son de naturaleza termoplástica, lo que significa que son capaces de formar piezas útiles por medio de flujo tras aplicación de calor, tal como se hace en los procesos de extrusión y moldeo. Preferentemente, el fluoropolímero contiene al menos 50 por ciento en moles de uno o más fluoromonómeros. Los polímeros termoplásticos típicamente exhiben un punto de fusión cristalino.

Los fluoromonómeros útiles en la práctica de la invención incluyen, por ejemplo, fluoruro de vinilideno (VF2), tetrafluoroetileno (TEF), trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno(CTFE), hexafluoropropeno (HFP), fluoruro de vinilo, hexafluoroisobutileno, perfluorobutiletieno (PFBE), pentafluoropropeno, 3,3,3-trifluoro-1-propeno, 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoropropeno, un éter vinílico fluorado, un éter alílico fluorado, un éter alílico no fluorado, un dioxol fluorado y sus combinaciones.

Los copolímeros especialmente preferidos formados por medio del proceso de la invención son copolímeros que comprenden de aproximadamente 71 a aproximadamente 99 por ciento en peso de VDF, y por consiguiente de 1 a 29 por ciento de TFE; de 71 a 99 por ciento en peso de VDF, y por consiguiente de 1 a 29 por ciento de HFP (tal como se divulga en la patente de Estados Unidos N.º 3.178.399); y de 71 a 99 por ciento de VDF, y por consiguiente de 1 a 29 por ciento en peso de trifluoroetileno. Los terpolímeros especialmente preferidos son el terpolímero de VDF, HFP y TFE y el terpolímero de VDF, trifluoroetileno y TFE. Los terpolímeros especialmente preferidos, tienen al menos un 10 por ciento en peso de VDF, y los otros monómeros pueden estar presentes en porciones variables, pero juntos comprenden hasta 90 por ciento en peso del terpolímero.

Iniciadores

El término "iniciador" y las expresiones "iniciador de radicales" e "iniciador de radicales libres" se refieren a una sustancia química que es capaz de proporcionar una fuente de radicales libres, ya sea introducida espontáneamente, o por medio de exposición a calor o luz. Los ejemplos de iniciadores incluyen peróxidos, peroxidicarbonatos y compuestos azo. El término expresión también incluyen sistemas redox útiles para proporcionar un fuente de radicales libres. El término "radical" y la expresión "radicales libres" se refiere a especies químicas que contienen al menos un electrón desapareado.

Se añade el iniciador de radicales a la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para iniciar y mantener la reacción de polimerización con la velocidad de reacción deseada. El orden de adición puede variar de acuerdo con el proceso deseado y las características de emulsión del látex.

El iniciador de radicales puede comprender una sal de persulfato, tal como persulfato de sodio, persulfato de potasio o persulfato de amonio. La cantidad de sal de persulfato añadida a la mezcla de reacción (basada en el peso total del monómero añadido a la mezcla de reacción) es de 0,005 a 1,0 por ciento en peso.

El iniciador de radicales puede comprender un peróxido orgánico tal como un alquilo, dialquilo, o peróxido de diacilo, peroxidicarbonatos, y peroxi ésteres en una cantidad de 0,5 a 2,5 por ciento en peso del monómero total.

Agentes de Transferencia de Cadena

Se añaden los agentes de transferencia de cadena a la polimerización para regular el peso molecular del producto. Se pueden añadir a una polimerización en una parte individual al comienzo de la reacción, o de forma incremental o continua durante toda la reacción. La cantidad y modo de adición del agente de transferencia de cadena dependen de la actividad del agente de transferencia de cadena particular empleado, y del peso molecular deseado del producto polimérico. La cantidad de agente de transferencia de cadena añadida a la reacción de polimerización es preferentemente de 0,05 a 5 por ciento en peso, más preferentemente de 0,1 a 2 por ciento en peso, basado en el peso total de monómero añadido a la mezcla de reacción.

Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, compuestos oxigenados tales como alcoholes, carbonatos, cetonas, ésteres y éteres y pueden servir como agentes de transferencia de cadena; halocarburos e hidrohalocarburos, tales como clorocarburos, hidrocloreocarburos, clorofluorocarburos e hidrocloreofluorocarburos; etano y propano.

5 Agente Tampón

La mezcla de reacción de polimerización puede opcionalmente contener un agente tampón para mantener un pH controlado durante toda la reacción de polimerización. El pH se controla preferentemente dentro del intervalo de 4 a 8, para minimizar el desarrollo de color no deseado en el producto.

10 Los agentes tampón pueden comprender un ácido inorgánico u orgánico o su sal de metal alcalino, o una base o sal de dicho ácido orgánico o inorgánico, que tiene al menos un valor de pKa y/o valor de pKb dentro del intervalo de 4 a 10, preferentemente de 4,5 a 9,5. Los agentes tampón preferidos en la práctica de la invención incluyen, por ejemplo, tampones de fosfato y tampones de acetato. Un "tampón de fosfato" es una sal o sales de ácido fosfónico. Un "tampón de acetato" es una sal de ácido acético.

15 Los agentes tampón se emplean preferentemente cuando se emplea persulfato de potasio como iniciador de radicales. Un agente tampón preferido para su uso con iniciadores de radicales de persulfato es acetato de sodio. Una cantidad preferida de tampón de acetato de sodio es de un 50 % en peso a un 150 % en peso, basado en el peso del iniciador de persulfato añadido a la reacción.

Anticoagulante

20 La adición de cera de parafina o aceite de hidrocarburo a la reacción sirve como anticoagulante para minimizar o prevenir las adhesiones poliméricas a los componentes del reactor. Cualquier cera de hidrocarburo saturado de cadena larga o aceite puede desempeñar esta función. La cantidad de cera o aceite añadido al reactor es una cantidad que sirve para minimizar la formación de adhesiones poliméricas a los componentes del reactor. La cantidad es generalmente proporcional al área superficial interior del reactor y puede variar de 1 a 40 mg por centímetro cuadrado del área superficial interior del reactor. La cantidad de cera de parafina o aceite de hidrocarburo es preferentemente de aproximadamente 5 mg/cm² del área superficial interior del reactor.

Condiciones de Polimerización

La temperatura usada para la polimerización puede variar de 20-160 grados Celsius, dependiendo del sistema de iniciador escogido. La temperatura de polimerización es preferentemente de 35-130 grados Celsius, y del modo más preferido de 65-130 grados Celsius. En una realización, la temperatura varía durante la reacción.

30 La presión usada para la polimerización puede variar de 280-20.000 kPa, dependiendo de las capacidades del equipo de reacción, el sistema de iniciador escogido y la selección del monómero. La presión de polimerización es preferentemente de 2.000-11.000 kPa, y del modo más preferido de 2.750-6.900 kPa.

35 La polimerización tiene lugar bajo agitación. La agitación puede ser constante, o puede variar para optimizar las condiciones de proceso durante el transcurso de la polimerización. En una realización, se usan tanto velocidades de agitación múltiples como temperaturas múltiples para controlar la reacción.

40 De acuerdo con la realización del proceso de la invención, se introduce agua en un reactor de polimerización presurizado equipado con un agitador y un medio de control de calor, preferentemente agua desionizada, uno o más tensioactivos de la invención y al menos un fluoromonómero. La mezcla puede contener opcionalmente uno o más de un tensioactivo no fluorado adicional, un agente tampón, un anticoagulante y un agente de transferencia de cadena para regulación de peso molecular del producto polimérico.

Antes de la introducción del monómero o monómeros, preferentemente se retira aire del reactor con el fin de obtener un entorno libre de oxígeno para la reacción de polimerización.

45 El orden en el que se juntan los componentes de polimerización puede variar, con la condición de que el tensioactivo de la invención esté presente en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la polimerización del fluoromonómero.

En una realización, se introducen agua, un iniciador, un tensioactivo, opcionalmente un anticoagulante, un agente de transferencia de cadena y un tampón en el reactor, y se calienta el reactor hasta la temperatura de reacción deseada. El(los) monómero(s) se alimenta(n) después en el reactor, preferentemente a una tasa que proporciona una presión esencialmente constante.

50 Alternativamente, el monómero e iniciador se pueden alimentar en el reactor, junto con uno o más de los ingredientes opcionales. Se anticipan otras variaciones de los procesos de polimerización de fluoropolímero, como se sabe en la técnica.

La presión del reactor se regula principalmente por medio del control de la alimentación del monómero gaseoso en la reacción. La presión de reacción es típicamente de 280 a 20.000 kPa, preferentemente de 2.000 a 11.000 kPa, más preferentemente de 2.750 a 6.900 kPa.

5 Se termina la alimentación de monómero cuando se ha alimentado el peso deseado de monómero en el reactor. Opcionalmente, se añade un iniciador de radicales adicional, y se permite que la reacción transcurra durante un tiempo suficiente. La presión del reactor disminuye a medida que se consume el monómero dentro del reactor.

10 Tras completar la reacción de polimerización, se lleva el reactor a temperatura ambiente y se purga el monómero residual que no ha reaccionado hasta presión atmosférica. El medio de reacción acuoso que contiene el polímero (fluoropolímero) se recupera después a partir del reactor en forma de látex. El látex consiste en una mezcla estable de los componentes de reacción, es decir, agua, tensioactivo, iniciador (y/o productos de descomposición del iniciador) y sólidos de fluoropolímero.

Generalmente, el látex contiene de 10 a 50 por ciento en peso de sólidos poliméricos. El polímero del látex está en forma de pequeñas partículas que tienen un intervalo de tamaño de 30 nm a 500 nm.

15 El producto de polimerización es un látex que se puede usar en esa forma, normalmente tras filtración de los subproductos sólidos a partir de los procesos de polimerización, o que se pueden coagular para aislar los sólidos, que se pueden lavar posteriormente y secar. Para su uso en forma de látex, se puede estabilizar el látex por medio de adición de un tensioactivo adicional, que puede ser igual o diferente de un tensioactivo iónico, o puede ser de un tipo diferente, tal como un tensioactivo no iónico. Para el producto sólido, el látex se puede coagular mecánicamente o mediante la adición de sales o ácidos, y después se puede aislar por medios bien conocidos tales como filtración.
20 Una vez aislado, el producto sólido se puede purificar por medio de lavado u otras técnicas, y se puede secar para su uso en forma de polvo, que se puede procesar de forma adicional para dar lugar a gránulos.

Ejemplos

Ejemplos 1-4

25 Se preparó un homopolímero de fluoruro de vinilideno usando un tensioactivo de poli(ácido acrílico) con iniciador de persulfato de potasio. Se llevaron a cabo los experimentos en un reactor de 25 ml (reactor Endeavor de Argonaut) en el que se añadieron 480 micro litros de una solución acuosa de tensioactivo de un 0,25 % en peso (es decir, 300 ppm) y 250 micro litros de una solución acuosa de persulfato de potasio de 1 % en peso (es decir, 625 ppm). Se añadió agua desionizada para llevar la carga total del reactor hasta 4 g. Se purgó el reactor con gas de nitrógeno. Se selló el reactor, y se comenzó la agitación a 500 rpm. Se mantuvo la agitación durante todo el experimento. Se calentó el reactor hasta 83 °C. Se introdujo fluoruro de vinilideno en el reactor hasta que la presión alcanzó 490 psi.
30 Se mantuvo la temperatura de reacción a 83 °C, y se mantuvo la presión de reacción a 490 psi por medio de adición de fluoruro de vinilideno. Cuando la cantidad de VF₂ consumido alcanzó el nivel deseado, se detuvo la alimentación de VF₂. Durante un período de 30 minutos, se continuó la agitación y se mantuvo la temperatura. Se interrumpieron la agitación y el calentamiento. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se purgó el gas de exceso y se recuperó el látex. Se llevaron a cabo mediciones gravimétricas de sólidos del látex. Se resumen los ejemplos en la Tabla 1.
35

Tabla 1. Ejemplos de poli(ácido acrílico) usado como tensioactivo en polimerización de VDF

Coag = látex coagulado.

L7210 es un tensioactivo de Rhodia y se usó tal y como se recibió

Número de Ejemplo	PAA de Tensioactivo	Co-tensioactivo	Cantidad de Iniciador	% de Sólidos Logrado
1	300 ppm	-	625 ppm	27,4
2	300 ppm	-	625 ppm	25,8
3	100 ppm	-	625 ppm	Coag.
4	100 ppm	L 7210; 100 ppm	625 ppm	16,5

40 Ejemplo 5:

Se preparó poli(fluoruro de vinilideno) usando un Tensioactivo de Poli(Ácido Acrílico) y un Iniciador de Persulfato de Potasio (KPS). Se usó agua desionizada. Los reactivos fueron de calidad de reactivo ACS a menos que se afirme lo contrario. Se recibió poli(ácido acrílico) en forma de solución de 45 % en peso. A un reactor de acero inoxidable de 7,5 litros, se añadieron 4030 g de agua, 4 g cera de parafina, 100,0 g de una solución acuosa de tensioactivo de

1,26 % en peso en poli(ácido acrílico), y 100 g de una solución acuosa de iniciador de 1,2 % en peso de persulfato de potasio y 0,72 % en peso de acetato de sodio. Se purgó la mezcla con argón y se agitó durante 0,5 horas. Se selló el reactor, se continuó la agitación, y se calentó el reactor hasta 121 grados Celsius. Se introdujeron 362 g de fluoruro de vinilideno en el reactor a una presión de 4454 kPa. En primer lugar se introdujeron 17 g de solución de iniciador a 240 g/h seguido de una alimentación estacionaria de una solución de iniciador a una tasa de aproximadamente 60,0 g/h. Se mantuvo la temperatura de reacción en 121 grados Celsius, y se mantuvo la presión de reacción a 4480 kPa por medio de adición de fluoruro de vinilideno necesario. Trascorridas 1,65 horas, se detuvo la alimentación de fluoruro de vinilideno. Se había añadido una cantidad de 2202 g de fluoruro de vinilideno al reactor. Durante un período de 0,3 horas, se continuó la agitación, se mantuvo la temperatura, y se continuó la alimentación de una solución acuosa de iniciador. Se detuvo la alimentación del iniciador acuoso, y después durante un período de 0,17 horas, se mantuvieron la agitación y la temperatura de reacción. La agitación y el calentamiento fueron discontinuos. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se purgó el gas de exceso, y se vació el reactor de látex a través de la malla de acero inoxidable. Se había formado aproximadamente un coágulo de 1,0 % en peso durante la reacción. Las mediciones gravimétricas de sólidos del látex mostraron que el polímero sólido presentó un rendimiento de 88,5 % en peso, basado en el peso de fluoruro de vinilideno alimentado al reactor. La cantidad de persulfato de potasio, que se usó para convertir el monómero en polímero, fue de un 0,13 % en peso, basado en el peso del monómero de fluoruro de vinilideno.

Ejemplo 6:

Se preparó poli(fluoruro de vinilideno) usando un Tensioactivo de Poli(Ácido Acrílico) y un Iniciador de Persulfato de Potasio (KPS). Se usó agua desionizada. Los reactivos fueron de calidad de reactivo ACS a menos que se afirme lo contrario. Se recibió poli(ácido acrílico) en forma de solución de 45 % en peso. A un reactor de acero inoxidable de 7,5 litros, se añadieron 4330 g de agua, 4 g cera de parafina y 100,0 g de una solución acuosa de tensioactivo de 1,31 % en peso en poli(ácido acrílico). Se purgó la mezcla con argón y se agitó durante 0,5 horas. Se selló el reactor, se continuó la agitación, y se calentó el reactor hasta 121 grados Celsius. Se introdujeron 362 g de fluoruro de vinilideno en el reactor a una presión de 4454 kPa. En primer lugar se introdujeron 19 g de solución acuosa de iniciador de 1,2 % en peso en persulfato de potasio y 0,72 % en peso de acetato de sodio a 120 g/h seguido de una alimentación estacionaria de una solución de iniciador a una tasa de aproximadamente 60,0 g/h. Trascorridos 75 minutos, se disminuyó la tasa de alimentación de solución de iniciador a 36 g/h y se mantuvo durante todo el resto de la reacción. Se mantuvo la temperatura de reacción en 121 grados Celsius y se mantuvo la presión de reacción en 4480 kPa por medio de la adición de fluoruro de vinilideno necesario. Trascorridas 1,87 horas, se detuvo la alimentación de fluoruro de vinilideno. Se había añadido una cantidad de 2204 g de fluoruro de vinilideno al reactor. Durante un período de 0,3 horas, se continuó la agitación, se mantuvo la temperatura, y se continuó la alimentación de una solución acuosa de iniciador. Se detuvo la alimentación del iniciador acuoso, y después durante un período de 0,17 horas, se mantuvieron la agitación y la temperatura de reacción. La agitación y el calentamiento fueron discontinuos. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se purgó el gas de exceso, y se vació el reactor de látex a través de la malla de acero inoxidable. Se había formado un coágulo de 0,54 % en peso durante la reacción. Las mediciones gravimétricas de sólidos del látex mostraron que el polímero sólido presentó un rendimiento de 98,0 % en peso, basado en el peso de fluoruro de vinilideno alimentado al reactor. La cantidad de persulfato de potasio, que se usó para convertir el monómero en polímero, fue de un 0,071 % en peso, basado en el peso del monómero de fluoruro de vinilideno.

Ejemplo 7:

Se preparó poli(fluoruro de vinilideno) usando un Tensioactivo de Poli(Ácido Acrílico) y un Iniciador de Persulfato de Potasio (KPS). Se usó agua desionizada. Los reactivos fueron de calidad de reactivo ACS a menos que se afirme lo contrario. Se recibió poli(ácido acrílico) en forma de solución de 45 % en peso. A un reactor de acero inoxidable de 7,5 litros, se añadieron 4330 g de agua, 4 g cera de parafina y 100,0 g de una solución acuosa de tensioactivo de 0,63 % en peso en poli(ácido acrílico). Se purgó la mezcla con argón y se agitó durante 0,5 horas. Se selló el reactor, se continuó la agitación, y se mantuvo el reactor en 121 grados Celsius. Se introdujeron 432 g de fluoruro de vinilideno en el reactor a una presión de 4454 kPa. En primer lugar se introdujeron 13 g de solución acuosa de iniciador de 1,2 % en peso en persulfato de potasio y 0,72 % en peso de acetato de sodio a 72 g/h seguido de una alimentación estacionaria de una solución de iniciador a una tasa de aproximadamente 36,0 g/h. Trascorridos 90 minutos, se disminuyó la tasa de alimentación de solución de iniciador a 24 g/h y se mantuvo durante toda la operación. Se mantuvo la temperatura de reacción en 121 grados Celsius y se mantuvo la presión de reacción en 4480 kPa por medio de la adición de fluoruro de vinilideno necesario. Trascorridas 1,87 horas, se detuvo la alimentación de fluoruro de vinilideno. Se había añadido una cantidad de 2204 g de fluoruro de vinilideno al reactor. Durante un período de 0,3 horas, se continuó la agitación, se mantuvo la temperatura, y se continuó la alimentación de una solución acuosa de iniciador a 12 g/h. Se detuvo la alimentación del iniciador acuoso, y después durante un período de 0,17 horas, se mantuvieron la agitación y la temperatura de reacción. La agitación y el calentamiento fueron discontinuos. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se purgó el gas de exceso, y se vació el reactor de látex a través de la malla de acero inoxidable. Se había formado un coágulo de 0,92 % en peso durante la reacción. Las mediciones gravimétricas de sólidos del látex mostraron que el polímero sólido presentó un rendimiento de 93,0 % en peso, basado en el peso de fluoruro de vinilideno alimentado al reactor. La cantidad de persulfato de potasio, que se usó para convertir el monómero en polímero, fue de un 0,045 % en peso, basado en el

peso del monómero de fluoruro de vinilideno.

Ejemplo 8:

Se preparó poli(fluoruro de vinilideno) usando un tensioactivo de polisiloxano T-5863 y un Iniciador de Persulfato de Potasio (KPS). Se usó agua desionizada. Los reactivos fueron de calidad de reactivo ACS a menos que se afirme lo contrario. Se recibió poli(ácido acrílico) en forma de solución de 45 % en peso y T-5863 fue 100 % puro. A un reactor de acero inoxidable de 7,5 litros, se añadieron 4030 g de agua, 4 g cera de parafina, 100,0 g de una solución acuosa de tensioactivo de 0,41 % en peso en poli(ácido acrílico) y 1,9 % en peso de T-5863, y 350 g de una solución acuosa de iniciador de 0,5 % en peso de persulfato de potasio y 0,31 % en peso de acetato de sodio. Se purgó la mezcla con argón y se agitó durante 0,5 horas. Se selló el reactor, se continuó la agitación, y se calentó el reactor hasta 82 grados Celsius. Se introdujeron 478 g de fluoruro de vinilideno en el reactor a una presión de 4454 kPa. En primer lugar se introdujeron 64 g de solución de iniciador a 36 g/h seguido de una alimentación estacionaria de una solución de iniciador durante toda la reacción. La temperatura de reacción se mantuvo en 121 grados Celsius y se mantuvo la presión de reacción en 4480 kPa por medio de la adición de fluoruro de vinilideno necesario. Trascorridas 2,6 horas, se detuvo la alimentación de fluoruro de vinilideno. Se había añadido una cantidad de 2200 g de fluoruro de vinilideno al reactor. Durante un período de 0,3 horas, se continuó la agitación, se mantuvo la temperatura, y se continuó la alimentación de una solución acuosa de iniciador. Se detuvo la alimentación del iniciador acuoso, y después durante un período de 0,17 horas, se mantuvieron la agitación y la temperatura de reacción. La agitación y el calentamiento fueron discontinuos. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se purgó el gas de exceso, y se vació el reactor de látex a través de la malla de acero inoxidable. Se había formado un coágulo de aproximadamente 0,8 % en peso durante la reacción. Las mediciones gravimétricas de sólidos del látex mostraron que el polímero sólido presentó un rendimiento de 90,3 % en peso, basado en el peso de fluoruro de vinilideno alimentado al reactor. La cantidad de persulfato de potasio, que se usó para convertir el monómero en polímero, fue de un 0,104 % en peso, basado en el peso del monómero de fluoruro de vinilideno.

Tabla 2: Reacciones de polimerización de PVDF usando poli(ácido acrílico) como único tensioactivo. Todas las concentraciones son en VDF.

Número de Ejemplo	Conc. Tens. ppm	Tipo de Iniciador	Conc. Iniciador ppm	Temp. Reacción °C	Sólidos % en peso	Rendimiento % en peso	Coagulo % en peso
5	572	KPS	1323	121	29,7	88,5	1,0
6	591	KPS	709	121	32,2	98,6	0,5
7	286	KPS	454	121	31,2	93,1	0,9

Tabla 3: Reacciones de polimerización de PVDF usando tensioactivos mixtos de poli(ácido acrílico)/polisiloxano T-5863. Todas las concentraciones son en VDF.

Número de Ejemplo	Conc. PPA. ppm	Conc. T-5863 ppm	Tipo de Iniciador	Conc. Iniciador ppm	Temp. Reacción °C	Sólidos % en peso	Rendimiento % en peso	Coagulo % en peso
8	184	864	KPS	1042	82	30,2	90,2	0,82

30

REIVINDICACIONES

1.-Un proceso para preparar un fluoropolímero en un medio de reacción acuoso que comprende:

- 5 a) formar una emulsión acuosa que comprende al menos un iniciador de radicales, al menos un tensioactivo no fluorado, y al menos un fluoromonómero seleccionado entre el grupo que consiste en: fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo, hexafluoroisobutileno, perfluorobutiletileno, pentafluoropropeno, 3,3,3-trifluoro-1-propeno, 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoropropeno, un éter vinílico fluorado, un éter alílico fluorado, un éter alílico no fluorado, un dioxol fluorado y sus combinaciones, e
- 10 b) iniciar la polimerización de dicho fluoromonómero,

en el que dicho tensioactivo no fluorado es un poliácido seleccionado entre el grupo que consiste en poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico) y sus sales.

15 2. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1, en el que dicho tensioactivo no fluorado está en forma de sal de sodio o amonio.

20 3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el poli(ácido acrílico) es poli(ácido acrílico) o poli(ácido metacrílico) y sus sales.

4. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico), o sus sales están presentes de 0,001 a 2,0 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero.

25 5. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico) o sus sales están presentes de un 0,001 a un 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero.

30 6. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho al menos un fluoromonómero está seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, hexafluoropropeno, clorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilo y sus combinaciones.

35 7. Una composición acuosa de fluoropolímero obtenida por medio del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende:

- a) al menos un iniciador de radicales;
b) al menos un tensioactivo no fluorado; y
c) al menos un fluoropolímero,

40 en la que dicho tensioactivo no fluorado es un poliácido seleccionado entre el grupo que consiste en poli(ácido fosfónico), poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico) y sus sales.

45 8. Una composición de resina de fluoropolímero obtenida mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende un fluoropolímero de 0,001 a 2,0 por ciento en peso, basado en el peso del fluoropolímero, de al menos un tensioactivo no fluorado de poliácido seleccionado entre el grupo que consiste en poli(ácido vinil fosfónico), poli(ácido acrílico), poli(ácido vinil sulfónico) y sus sales.