

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 079**

51 Int. Cl.:  
**C08F 14/22** (2006.01)  
**C08K 5/06** (2006.01)  
**C08L 27/16** (2006.01)  
**C08F 2/20** (2006.01)  
**C08F 2/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06770939 .4**  
96 Fecha de presentación: **23.05.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1891153**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO ACUOSO PARA LA PREPARACIÓN DE FLUORPOLÍMEROS.**

30 Prioridad:  
**10.06.2005 US 149797**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.03.2012**

73 Titular/es:  
**ARKEMA INC.  
2000 MARKET STREET  
PHILADELPHIA, PA 19103, US**

72 Inventor/es:  
**AMIN-SANAYEI, Ramin y  
OLMSTEAD, Christyn, B.**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 376 079 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento acuoso para la preparación de fluorpolímeros

Campo de la invención

5 [0001] La invención se refiere a un procedimiento para preparar fluorpolímeros empleando emulsionantes no iónicos y no fluorados. Los emulsionantes contienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol.

Antecedentes de la invención

10 [0002] Los fluorpolímeros se preparan generalmente mediante un procedimiento en dispersión acuosa que proporciona un sumidero de calor adecuado para controlar el calor de polimerización y que puede producir un alto rendimiento y un alto peso molecular con respecto a la polimerización efectuada en un disolvente orgánico. Con el fin de conseguir una dispersión o emulsión estable, debe emplearse un surfactante o emulsionante adecuado. En general, se utilizan surfactantes fluorados debido a que los mismos pueden proporcionar fluorpolímeros en partículas estables y de alto peso molecular. Sin embargo, los surfactantes fluorados empleados habitualmente en la polimerización en emulsión de fluorpolímeros, tal como la sal amónica de ácido perfluorooctanoico o sales de ácidos perfluorsulfónicos, son costosos. Los mismos también presentan un problema medioambiental relacionado con la bio-persistencia.

15 [0003] Por tanto, es deseable efectuar una polimerización en emulsión de fluorpolímeros en ausencia de surfactantes fluorados, sin por ello comprometer las propiedades de los fluorpolímeros resultantes. También sería deseable producir una emulsión de pequeño tamaño de partícula, de manera que se mejore la estabilidad del látex durante el almacenamiento, así como la calidad de formación de película. Por otro lado, sería deseable producir un látex y/o fluorpolímero que tenga menos iones extractables y polímeros extractables de bajo peso molecular, al tiempo que generalmente se produzcan fluorpolímeros que tengan propiedades similares o incluso mejoradas en comparación con fluorpolímeros análogos preparados en presencia de surfactantes fluorados añadidos.

20 [0004] La polimerización en emulsión de cloruro de vinilideno a presiones y temperaturas moderadas empleando surfactantes fluorados, iniciadores de radicales libres y triclorofluorometano como agente de transferencia de cadenas se describe en la Patente US 4.569.978 en donde se producen polímeros a base de VF2 con una menor tendencia a generar cavidades y con una mayor resistencia a la decoloración a temperaturas elevadas. El procedimiento fue mejorado en la Patente US 6.3734.264 en donde el agente productor de ozono (triclorofluorometano) fue sustituido por propano que es un compuesto químico respetuoso con el medioambiente. Es notorio observar que en ambos procedimientos se necesitó un surfactante fluorado para producir una emulsión estable. Por ejemplo, se emplearon sales de perfluorcarboxilato para estabilizar las polimerizaciones en emulsión de fluorpolímeros, siendo el ejemplo más común el perfluorooctanoato amónico o el perfluoranoato amónico. Se pensó que el alto grado de fluoración era necesario para prevenir la reacción de transferencia de cadenas entre una cadena de polímero en crecimiento y el surfactante lo cual a su vez puede traducirse en una disminución del peso molecular y/o una inhibición de la polimerización.

25 [0005] Se han llevado a cabo muchos intentos para encontrar un emulsionante adecuado en lugar de un surfactante fluorado para tales polimerizaciones, como se describe en la sección de antecedentes de la Patente US 6.512.063 en donde se utilizó sal sódica de hidrocarburo sulfonatos como emulsionante no fluorado pero iónico. Los emulsionantes iónicos son indeseables para aplicaciones de alta pureza debido a los altos niveles de iones extractables. Además, los hidrocarburos sulfonatos actúan como agentes de transferencia de cadenas implícitos en la polimerización en emulsión de fluorpolímeros y, como resultado, no se pueden emplear en cantidad suficiente para producir un látex de pequeño tamaño de partícula sin inhibir dichas polimerizaciones.

30 [0006] En US 6.693.152 se describe un procedimiento de polimerización en emulsión acuosa libre de emulsionante para preparar fluorpolímeros tales como copolímeros de TFE y/o VDF. En la polimerización en emulsión libre de emulsionante, en primer lugar únicamente pueden trabajar los iniciadores iónicos inorgánicos tales como persulfatos o permanganatos, mientras que no lo harían los iniciadores a base de peróxidos orgánicos. En segundo lugar, el tamaño de partícula de una emulsión libre de emulsionante de fluorpolímeros sería grande y, como resultado, la vida en almacenamiento del látex sería muy limitada. En tercer lugar, el contenido en sólidos del látex libre de emulsionante queda limitado a valores bajos o moderados, en donde es deseable de hecho un látex de alto contenido en sólidos en diversas aplicaciones comerciales.

35 [0007] La EP1462461 describe un procedimiento para preparar emulsiones acuosas de fluorpolímeros a base de VDF libres de surfactantes fluorados y caracterizadas por un alto nivel de sólidos, siendo realizado dicho procedimiento en presencia de un emulsionante que es un siloxano que comprende grupos de PEO o grupos de poliésteres mixtos de PEO/PPO, un copolímero en bloque de poli(óxido de etileno/óxido de propileno) o un poli(óxido de etileno) terc-octilfeniléter.

[0008] De manera sorprendente, se ha comprobado que puede prepararse un fluorpolímero mediante un procedimiento que utiliza emulsionantes no iónicos y no fluorados que contienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol que tienen variedades de diferentes grupos y funciones terminales. Las dispersiones de fluorpolímero producidas presentan una buena estabilidad y vida en almacenamiento del látex y están libres de coágulos y adherencia.

#### Resumen de la invención

[0009] La invención describe una composición acuosa de fluorpolímero que comprende

- a) un fluorpolímero que contiene al menos 50 moles% de unidades de fluormonómero; y
- b) de 100 ppm a 2%, basado en el peso de los sólidos de fluorpolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol con unidades recurrentes de 2 a 100.

[0010] La invención también describe un procedimiento para preparar un fluorpolímero que comprende polymerizar al menos un fluormonómero en un medio acuoso que comprende al menos una emulsión consistente en un emulsionante no fluorado y no iónico que contiene segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol con unidades recurrentes comprendidas entre 2 y 100.

#### Descripción detallada de la invención

[0011] El término "fluormonómero" como se emplea de acuerdo con la invención significa un monómero fluorado y olefínicamente insaturado capaz de experimentar una reacción de polimerización por radicales libres. Ejemplos de fluormonómeros adecuados para utilizarse de acuerdo con la invención incluyen, pero no de forma limitativa, fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, trifluoretileno, tetrafluoretileno (TFE) y hexafluorpropileno (HFP) y sus respectivos copolímeros. El término "fluorpolímero" se refiere a polímeros y copolímeros (incluyendo polímeros que tienen dos o más monómeros diferentes, incluyendo, por ejemplo terpolímeros) que contienen al menos 50 moles% de unidades de fluormonómero.

[0012] El término "polímero de fluoruro de vinilideno" aquí utilizado incluye tanto homopolímeros como copolímeros de alto peso molecular, normalmente sólidos, dentro de su significado. Dichos copolímeros incluyen aquellos que contienen al menos 50 moles% de fluoruro de vinilideno copolimerizado con al menos un comonómero seleccionado del grupo consistente en tetrafluoretileno, trifluoretileno, clorotrifluoretileno, hexafluorpropeno, fluoruro de vinilo, pentafluorpropeno, perfluorometilviniléter, perfluorpropilviniléter y cualquier otro monómero que polimerice fácilmente con fluoruro de vinilideno. En particular se prefieren los copolímeros constituidos por aproximadamente 70 y hasta 99 moles% de fluoruro de vinilideno y, de manera correspondiente, por 1 a 30% de tetrafluoretileno, tal como se describe en la Patente Británica No. 827.308; y por aproximadamente 70 a 99% de fluoruro de vinilideno y 1 a 30% de hexafluorpropeno (véase, por ejemplo, la Patente US No. 3.178.399); y por aproximadamente 70 a 99 moles% de fluoruro de vinilideno y 1 a 30 moles% de trifluoretileno. Los terpolímeros de fluoruro de vinilideno, hexafluorpropeno y tetrafluoretileno, tales como los descritos en la Patente US No. 2.968.649 y terpolímeros de fluoruro de vinilideno, trifluoretileno y tetrafluoretileno también son representativos de la clase de copolímeros de fluoruro de vinilideno que pueden ser preparados por el procedimiento aquí incorporado.

[0013] Emulsionantes adecuados para utilizarse en esta invención son emulsionantes no iónicos y no fluorados que contienen segmentos de polietilenglicol (PEG) o de polipropilenglicol (PPG), con unidades recurrentes comprendidas entre 2 y 200, con preferencia entre 3 y 100 y más preferentemente entre 5 y 50. Los emulsionantes a base de glicol empleados en esta invención incluyen acrilato de polietilenglicol (PEGA), polietilenglicol (PEG), acrilato de polipropilenglicol (PPGA) y polipropilenglicol (PPG).

[0014] El emulsionante puede contener los mismos o diferentes grupos terminales en cada uno de los extremos, tales como hidroxilo, carboxilato, benzoato, sulfónico, fosfónico, acrilato, metacrilato, éter, hidrocarburo, fenol, fenol funcionalizado, éster y éster graso. El grupo terminal puede contener átomos de halógeno tales como F, Cl, Br e I, y también otros grupos o funciones tales como amina, amida, hidrocarburo cíclico y otros. Por ejemplo, en esta invención se puede emplear acrilato de polietilenglicol con Mn 375, polietilenglicol con Mn 570 y polietilenglicol con grupo extremo de óxido de fenol y otros muchos ejemplos, para producir látex de fluorpolímero estable con un pequeño tamaño de partícula.

[0015] La estructura química del emulsionante de esta invención podría ser alterada de manera que PEG o PPG no constituirían la espina dorsal principal, pero seguirían siendo las mismas las propiedades esenciales tales como solubilidad en agua, actividad de transferencia de cadenas y comportamiento protector.

[0016] El emulsionante se emplea en un nivel de 100 ppm a 2%, 100 ppm a 1% y 100 ppm a %, basado en el total de sólidos poliméricos del fluorpolímero formado.

[0017] En el procedimiento de polimerización, el emulsionante de la invención podría añadirse antes de la polimerización, alimentarse de forma continua durante la polimerización, alimentarse parcialmente antes y luego durante la polimerización o alimentarse después de la polimerización ya iniciada y avanzada durante un instante.

5 [0018] La manera de poner en práctica la invención será ahora descrita en términos generales con respecto a una modalidad específica de la misma, concretamente polímero a base de fluoruro de polivinilideno preparado en una polimerización en emulsión acuosa empleando emulsionante no fluorado y no iónico como el principal emulsionante. Si bien el procedimiento de la invención ha sido ilustrado generalmente con respecto a la polimerización de polímeros a base de fluoruro de vinilideno, el experto en la materia reconocerá que pueden aplicarse técnicas de polimerización análogas a la preparación de homopolímeros y copolímeros de monómeros fluorados en general, y más específicamente en VDF, TFE y/o CTFE con monómeros co-reactivos fluorados o no fluorados tales como hexafluorpropileno, perfluorviniléter, propano y acetato de vinilo.

15 [0019] La temperatura del reactor se sube a la temperatura de polimerización deseada, y se alimenta al reactor la cantidad predeterminada de o bien fluoruro de vinilideno solo o bien una mezcla de monómeros tales como fluoruro de vinilideno y hexafluorpropileno. La temperatura de la reacción puede variar en función de las características del iniciador empleado, pero la misma es habitualmente de 30° a 140° C aproximadamente, con preferencia de 50° a 130° C aproximadamente. Una vez que la presión en el reactor ha alcanzado el nivel deseado, se carga, para iniciar la reacción de polimerización, una solución de iniciador, preparada a partir de persulfato potásico, persulfato amónico, o una emulsión de uno o más peróxidos orgánicos tales como peroxidicarbonato de propilo o peróxido de dibutilo en agua. La presión de polimerización puede variar, pero habitualmente estará dentro del intervalo de 20 a 20 atmósferas aproximadamente. Una vez iniciada la reacción, se alimenta de forma continua el fluoruro de vinilideno o la mezcla de vinilideno/hexafluorpropileno junto con más iniciador para mantener la presión deseada. Una vez que se ha logrado la cantidad deseada de polímero en el reactor, se detendrán la alimentación o alimentaciones de monómeros, pero se continuará la alimentación de iniciador hasta consumir el monómero o monómeros residuales. Con el fin de evitar desviaciones composicionales en el caso de copolímeros, una vez que la presión del reactor cae a un nivel dado, se añade un disparo de fluoruro de vinilideno para subir la concentración de fluoruro de vinilideno. Esta etapa puede ser repetida más de una vez dependiendo de la concentración de hexafluorpropileno en el reactor. Cuando la presión del reactor es suficientemente baja, alrededor de 300 psig, se detiene la carga del iniciador y, después de un tiempo de retardo, se enfría el reactor. El monómero o monómeros sin reaccionar son ventilados y el látex se recupera del reactor. El polímero puede ser entonces aislado a partir del látex por métodos convencionales, tales como coagulación con ácido, congelación-descongelación o coagulación por esfuerzo cortante.

30 [0020] Una parafina anti-suciedad constituye un aditivo opcional y para este fin se puede emplear cualquier cera o aceite de hidrocarburo saturado de cadena larga. Las cargas al reactor de la parafina son habitualmente de 0,01% a 0,3% en peso respecto del peso total de monómero utilizado.

35 [0021] Se puede añadir un agente de transferencia de cadenas de una sola vez al comienzo de la reacción, o bien se puede añadir en porciones o de forma continua durante todo el transcurso de la reacción. La cantidad de agente de transferencia de cadenas añadido y su modo de adición dependen de las características deseadas de peso molecular, pero normalmente se emplea en una cantidad de 0,5% a 5% aproximadamente basado en el peso total de monómero utilizado, con preferencia de 0,5% a 2% aproximadamente.

40 [0022] Cuando se efectúa la copolimerización de fluoruro de vinilideno y hexafluorpropileno, o bien la copolimerización de cualesquiera dos monómeros fluorados co-reactivos que tienen diferentes velocidades de reacción, la proporción de carga de monómero inicial y la proporción de alimentación de monómero por incrementos durante la polimerización, se pueden ajustar de acuerdo con los grados de reactividad aparentes para evitar desvíos composicionales en el producto copolímero final.

45 [0023] La reacción puede ser iniciada y mantenida por la adición de cualquier iniciador adecuado conocido para la polimerización de monómeros fluorados, incluyendo peróxidos inorgánicos, combinaciones "redox" de agentes oxidantes y reductores, y peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos inorgánicos típicos son las sales de amonio o de metales alcalinos de persulfatos, que tienen una actividad útil en el intervalo de temperatura de 65° C a 105° C. Los sistemas "redox" pueden operar a temperaturas incluso más bajas y ejemplos incluyen combinaciones de oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, o persulfato, y reductores tales como sales metálicas reducidas, siendo las sales de hierro (II) un ejemplo particular, opcionalmente en combinación con activadores tales como sulfoxilato de formaldehído sódico, metabisulfito o ácido ascórbico. Entre los peróxidos orgánicos que pueden ser utilizados para la polimerización, se encuentran las clases de peróxidos de dialquilo, peróxido de diacilo, peroxiésteres y peroxidicarbonatos. Ejemplos de peróxidos de dialquilo es peróxido de di-t-butilo, de peroxiésteres son peroxipivalato de t-butilo y peroxipivalato de t-amilo y de peroxidicarbonato son peroxidicarbonato de di(n-propilo), peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di(sec-butilo) y peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo). El uso de peroxidicarbonato de diisopropilo para la polimerización de fluoruro de vinilideno y copolimerización con otros monómeros fluorados, se describe en la Patente US No. 3.475.396, y su uso en la preparación de copolímeros de fluoruro de vinilideno/hexafluorpropileno se ilustra adicionalmente en la Patente US No. 4.360.652. El uso de peroxidicarbonato de di(n-propilo) en polimerizaciones de fluoruro de vinilideno

5 se describe en la Solicitud Publicada no examinada (Kokai) JP 58065711. La cantidad de iniciador requerida para una polimerización está relacionada con su actividad y con la temperatura empleada para la polimerización. La cantidad total de iniciador utilizado está generalmente comprendida entre 0,05% y 2,5% en peso del peso total de monómero empleado. Normalmente, se añade suficiente iniciador al comienzo para iniciar la reacción y luego se puede añadir opcionalmente más iniciador para mantener la polimerización a una velocidad conveniente. El iniciador se puede añadir en forma pura, en solución, en suspensión o en emulsión, dependiendo del iniciador elegido. Como un ejemplo particular, los peroxidocarbonatos se añaden convenientemente en forma de una emulsión acuosa.

10 [0024] Si bien la invención se ha puesto en práctica generalmente con el emulsionante de PEG y/o PPG como el único emulsionante, en la invención también podrían estar presentes coemulsionantes o cosurfactantes, incluyendo emulsionantes fluorados o parcialmente fluorados.

15 [0025] El procedimiento de la presente invención es sencillo, conveniente, eficaz en cuanto al coste y lo que es más importante está libre de coágulos y adherencias. Las dispersiones poliméricas resultantes tienen buena estabilidad y vida en almacenamiento del látex y una buena calidad de formación de película. Además, el tamaño de partícula de la dispersión podría ser pequeño (<100 nm) lo cual a su vez sería ventajoso para muchas aplicaciones directas de fluoropolímero en forma de látex. Por otro lado, el fluoropolímero producido por el procedimiento de esta invención tiene una alta pureza, con menos iones extractables y menos polímeros de bajo peso molecular.

[0026] Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente el mejor modo contemplado por los inventores para poner en práctica su invención y deberán ser considerados como ilustrativos y no limitativos de la misma.

EJEMPLOS

20 [0027] Los emulsionantes a base de glicol empleados en este ejemplo incluyen acrilato de polietilenglicol (PEGA), polietilenglicol (PEG) y fenolóxido de polietilenglicol (Tuton X-100), acrilato de polipropilenglicol (PPGA) y polipropilenglicol (PPG). La inspección de los resultados que aparecen en la siguiente tabla indica que con una baja carga de los emulsionantes, se produjeron emulsiones de fluoropolímeros que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 100 nm. El nivel de sólidos de estas nuevas emulsiones fue tan elevado como de 42%.

25 [0028] A un reactor autoclave agitado de 1,7 litros se añadió 1 litro de agua DI junto con la cantidad indicada de solución acuosa al 10% de emulsionante (como se muestra en la tabla 1). La mezcla fue purgada con argón y luego calentada a la temperatura deseada. El reactor se cargó entonces con VF2/HFP para alcanzar una presión de 4510 kPa. A la reacción se añadió una alimentación continua de la solución acuosa al 1% de iniciador y la presión se mantuvo en 4480 kPa por adición de VF2/HFP, según sea necesario. Una vez alcanzada la cantidad predeterminada de VF2 en el reactor, se detuvo la adición de monómeros y únicamente se continuó la adición de iniciador hasta que  
30 la presión en el reactor descendió a 2068 kPa (300 psi). Después de enfriar a temperatura ambiente, se vació el reactor. Se llevaron a cabo mediciones gravimétricas de sólidos y tamaño de partícula del látex.

TABLA 1

Tipo surfactante	Solución surfactante, g	Iniciador <sup>(1)</sup> ml	VDF <sup>(2)</sup>	HFP <sup>(3)</sup>	Sólidos %	Tamaño partícula (nm)
PEGA	7,5	186	473	193	37	108
PEGA	7,5	154	449	114	29	116
PEGA	4	100	541	160	37	143
X-100 (comparativo)	7,5	195	453	202	35	79
PEG (200)	7,6	64	451	194	35	232
PEG (300)	7,5	109	450	191	36	235
PEG	7,5	122	360	217	42	--
PEG (570)	7,5	127	450	200	35	215
PPG (450)	7,5	123	450	198	36	--
PPGA	7,5	141	449	212	36	100
PPGA	3	99	450	202	35	150
PPGA	5,11	78	450	106	33	122
PPGA	5	59	500	102	32	123
PPGA	5	58	549	0	27	-
PPGA	6	81	650	0	32	-

(1) La solución de iniciador estaba constituida por 1% de persulfato potásico y 1% de acetato sódico  
 (2) La densidad de VDF en la condición de alimentación es de 0,83 g/ml  
 (3) La densidad de VDF en la condición de alimentación es de 1,35 g/ml

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición acuosa de fluorpolímero que comprende
  - a) un fluorpolímero que contiene al menos 50 moles% de unidades de fluormonómero; y
  - b) de 100 ppm a 2%, basado en el peso de los sólidos de fluorpolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol con unidades recurrentes de 2 a 100,en donde dicho emulsionante se elige del grupo consistente en acrilato de polietilenglicol, polietilenglicol, acrilato de polipropilenglicol, polipropilenglicol y mezclas de los anteriores.
2. Una composición de fluorpolímero según la reivindicación 1, que comprende de 100 ppm a 2%, basado en el peso de sólidos de fluorpolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol y que no contienen surfactantes fluorados.
3. Una composición de fluorpolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 que comprende de 100 ppm a 1%, basado en el peso de los sólidos de fluorpolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol.
4. Una composición de fluorpolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 100 ppm a 1/2%, basado en el peso de los sólidos de fluorpolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol.
5. Una composición de fluorpolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho o dichos emulsionantes tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol con unidades recurrentes comprendidas entre 3 y 100.
6. Un procedimiento para preparar un fluorpolímero que comprende polimerizar al menos un fluormonómero en un medio acuoso que comprende al menos un emulsionante consistente en un emulsionante no iónico y no fluorado que contiene segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol con unidades recurrentes comprendidas entre 2 y 200, en donde dicho fluorpolímero contiene al menos 50 moles% de unidades de monómeros de fluoruro de vinilideno y dicho emulsionante se elige del grupo consistente en acrilato de polietilenglicol, polietilenglicol, acrilato de polipropilenglicol o polipropilenglicol.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en donde dicho o dichos emulsionantes están presentes en el procedimiento en una cantidad de 100 ppm a 2%, basado en el peso de los sólidos de fluorpolímero.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde dicho o dichos emulsionantes están presentes en el procedimiento en una cantidad de 100 ppm a 1%, basado en el peso de los sólidos de fluorpolímero de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho o dichos emulsionantes están presentes en el procedimiento en una cantidad de 100 ppm a 1/2%, basado en el peso de los sólidos de fluorpolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho procedimiento está libre de emulsionantes no iónicos, fluorados o parcialmente fluorados.
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho o dichos emulsionantes contienen segmentos de polietilenglicol o polipropilenglicol con unidades recurrentes comprendidas entre 3 y 100.