

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 295**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07864658 .5**
96 Fecha de presentación: **20.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2089462**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Procedimiento en fase acuosa para elaborar una dispersión estable de fluoropolímero**

30 Prioridad:
08.12.2006 US 635873

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.04.2012

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

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

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 379 295 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

Procedimiento en fase acuosa para elaborar una dispersión estable de fluoropolímero

Campo de la Invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para elaborar dispersiones de fluoropolímero usando emulsionantes no iónicos no fluorados. Los emulsionantes contienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol.

Antecedentes de la Invención

10 Los fluoropolímeros se elaboran generalmente mediante un procedimiento en dispersión acuosa, que proporciona una disipación térmica adecuada para controlar el calor de polimerización y puede producir un alto rendimiento y alto peso molecular con relación a la polimerización efectuada en un disolvente orgánico. A fin de conseguir una dispersión o emulsión estable, debe emplearse un tensioactivo o emulsionante adecuado. Se usan generalmente tensioactivos fluorados debido a que pueden dar fluoropolímeros de partículas estables y alto peso molecular. Sin embargo, los tensioactivos fluorados usados típicamente en la polimerización en emulsión de fluoropolímeros, tales como la sal amónica de ácido perfluorooctanoico o sales de ácidos perfluoroalquilsulfónicos, son costosos. También presentan un problema medioambiental relacionado con la biopersistencia.

15 Por lo tanto, es deseable llevar a cabo una polimerización en dispersión acuosa de fluoropolímeros en ausencia de tensioactivos fluorados, sin comprometer las propiedades de los fluoropolímeros resultantes. También sería deseable producir una emulsión de pequeño tamaño de partícula de modo que se mejorara la estabilidad del látex durante el almacenamiento así como la calidad de formación de película. Por otra parte, sería deseable producir una dispersión y/o resina de fluoropolímero que tuviera menos iones extraíbles y polímeros de bajo peso molecular extraíbles, mientras que diera generalmente fluoropolímeros que tuvieran propiedades similares o incluso mejoradas en comparación con fluoropolímeros análogos elaborados en presencia de tensioactivos fluorados añadidos.

20 Una polimerización en dispersión acuosa se usa como un medio para controlar los problemas térmicos y de viscosidad asociados con la producción de fluoropolímeros. Una dispersión acuosa consiste en una fase de fluoropolímero discontinua dispersada en una fase acuosa. Ejemplos de polimerización en dispersión acuosa incluyen, pero no se limitan a, polimerizaciones en emulsión y suspensión.

25 La polimerización en emulsión de fluoruro de vinilideno (VF_2) a presiones y temperaturas moderadas usando tensioactivos fluorados, iniciadores de radicales libres y triclorofluorometano como agente de transferencia de cadena se muestra en la patente de EE. UU. 4.569.978 en la que se producen polímeros basados en (VF_2) con tendencia reducida a generar una cavidad y mayor resistencia a la decoloración a temperaturas elevadas. El procedimiento se refinó en la patente de EE. UU. de 6.794.264 en la que particularmente un agente agotador de ozono (triclorofluorometano) se reemplazaba por propano que es un producto químico que no daña el medio ambiente. Es notable que en ambos procedimientos era necesario tensioactivo fluorado para producir una emulsión estable. Por ejemplo, se usaron sales de perfluorocarboxilato para estabilizar polimerizaciones en emulsión de fluoropolímeros, siendo el ejemplo más común el perfluorooctanoato amónico o el perfluorononanoato amónico. Se cree que el alto grado de fluoración es necesario para evitar la reacción de transferencia de cadena entre una cadena de polímero en crecimiento y el tensioactivo, lo que a su vez puede dar como resultado disminución del peso molecular y/o inhibición de la polimerización.

30 Se han realizado muchos intentos de encontrar un emulsionante adecuado en lugar del tensioactivo fluorado para tales polimerizaciones, según se divulgaba en la sección de antecedentes de la patente de EE. UU. 6.512.063 en la que se empleaba sal sódica de hidrocarburosulfonatos como emulsionante no fluorado pero iónico. Los emulsionantes iónicos no se desean para aplicaciones de alta pureza debido a altos niveles de iones extraíbles. Por otra parte, los alquilsulfonatos actúan como agente de transferencia de cadena implícito en la polimerización en emulsión de fluoropolímeros, como resultado, no puede usarse en cantidad suficiente para producir látex de pequeño tamaño de partícula sin inhibir tales polimerizaciones.

35 Un procedimiento de polimerización en emulsión acuosa libre de emulsionante para elaborar un fluoropolímero tal como copolímeros de TFE y/o VDF se describe en WO 02/088207. En la polimerización en emulsión libre de emulsionante, en primer lugar, solo pueden funcionar iniciadores iónicos inorgánicos tales como persulfatos o permanganatos, mientras que los iniciadores de peróxido orgánicos no funcionarían. En segundo lugar, el tamaño de partícula de la emulsión libre de emulsionante de fluoropolímeros sería grande; como resultado, la vida útil del látex sería muy limitada. En tercer lugar, el contenido de sólidos del látex libre de emulsionante se limita a contenido de sólidos bajo o moderado, cuando de hecho es deseable un látex de alto contenido de sólidos en una variedad de aplicaciones comerciales.

La Solicitud de pat. de EE. UU. N° 2006/0135716 describe fluoroelastómeros que tienen una Tg por debajo de -10°C al copolimerizar perfluoropoliésteres usando un procedimiento en emulsión. Los grupos alquilo en los tensioactivos listados exhiben altas actividades de transferencia de cadena en una emulsión de fluoropolímero convencional cuando se usan en una cantidad suficiente para producir un látex estable y, como resultado, el peso molecular del polímero resultante se reducirá considerablemente. Así, las propiedades de los fluoroelastómeros descritos en esta referencia son significativamente diferentes de los fluoropolímeros contemplados por la presente invención.

La patente de EE. UU. de 6.794.550 describe un procedimiento en el que se sintetizaban dispersiones de fluoropolímero en presencia de emulsionantes fluorados. Emulsionantes no iónicos se añadieron posteriormente a las dispersiones, a continuación una porción de tensioactivo fluorado se retiró por medio de volatilización con vapor de agua a pH bajo. El procedimiento divulgado nunca podría retirar todo el tensioactivo fluorado; por lo tanto, la dispersión de fluoropolímero resultante no está absolutamente libre de tensioactivo fluorado, y una porción del tensioactivo fluorado permanecerá en la dispersión final. Por otra parte, la estabilidad al almacenamiento de dicha dispersión se reduciría considerablemente si no se atenuaría totalmente debido al calentamiento de la dispersión hasta el punto de vaporización a pH bajo. Además, el uso de fluorotensioactivos en el procedimiento, incluso cuando se retiraran posteriormente, crea una corriente residual que contiene fluorotensioactivos y los problemas medioambientales asociados.

Se ha divulgado un método en WO 2005/082785 para retirar tensioactivo fluorado de una corriente de agua residual. El método comprende (i) añadir un tensioactivo no fluorado al agua residual (ii) poner en contacto el agua residual con partículas adsorbentes para adsorber una porción del tensioactivo fluorado sobre las partículas (iii) separar el agua residual y la partícula adsorbente. Aunque usar una dispersión de fluoropolímero en lugar de agua residual no es contemplado por los inventores, puede ponerse en práctica con algunas dificultades. Sin embargo, la dispersión de fluoropolímero resultante no está absolutamente libre de tensioactivo fluorado. Una porción del tensioactivo fluorado usado en la primera etapa del procedimiento permanecerá en la dispersión final.

EP1462461 divulga un procedimiento para preparar emulsiones acuosas de fluoropolímero basado en VDF libres de tensioactivos fluorados y caracterizadas por un alto nivel de sólidos, llevándose a cabo dicho procedimiento en presencia de un emulsionante, que es un siloxano que comprende grupos poliéter PEO o PEO/PPO mixtos, un copolímero de bloques de poli(óxido de etileno/óxido de propileno) o un poli(óxido de etileno)-terc-octilfenil-éter.

"Tensioactivo fluorado" y "fluorotensioactivo", según se usa en la presente memoria, significa que la cadena principal de tensioactivo contiene átomos de flúor, mientras que en la presente invención "tensioactivo no fluorado" significa que no hay flúor en la cadena principal pero los grupos terminales pueden contener átomos de flúor.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que puede elaborarse una dispersión estable de fluoropolímero mediante un procedimiento que usa tensioactivo absolutamente no fluorado y que usa solamente emulsionantes no iónicos no fluorados que contienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol que tienen variedades de diferentes grupos terminales y funciones. Las dispersiones de fluoropolímero producidas tienen buenas estabilidad y vida útil del látex, y están libres de coágulos y adhesión. Estas dispersiones están absolutamente libres de tensioactivo fluorado o parcialmente fluorado. En otras palabras, nunca se usa tensioactivo fluorado para sintetizar, producir y/o posestabilizar en la presente invención.

Sumario de la Invención

La invención se refiere a una dispersión acuosa estable de fluoropolímero libre de fluorotensioactivo, que comprende:

- a) un fluoropolímero que contiene al menos 50 por ciento en moles de unidades de fluoromonómero; y
- b) de 100 ppm a 2 por ciento, basado en el peso de los sólidos de fluoropolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol (PTMG) con unidades repetitivas de 2 a 100

en la que el fluoropolímero está en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula de 50 a 500 nm y en la que dicha dispersión de fluoropolímero tiene un contenido de sólidos de 15 a 70 por ciento en peso.

La invención también se refiere a un procedimiento para elaborar una dispersión acuosa estable de fluoropolímero al polimerizar al menos un fluoromonómero en un medio acuoso que comprende al menos un emulsionante no iónico no fluorado que contiene segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol con unidades repetitivas entre 2 y 200, en donde no se usa fluorotensioactivo en el procedimiento.

Descripción detallada de la Invención

El término "fluoromonómero", según se usa de acuerdo con la invención, significa un monómero fluorado y olefínicamente insaturado capaz de sufrir una reacción de polimerización por radicales libres. Fluoromonómeros ejemplares adecuados para el uso de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a, fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, trifluoroetileno, tetrafluoroetileno (TFE), clorotrifluoroetileno (CTFE) y hexafluoropropileno (HFP) y sus copolímeros respectivos. El término "fluoropolímero" se refiere a polímeros y copolímeros (incluyendo polímeros que tienen dos o más monómeros diferentes, incluyendo, por ejemplo, terpolímeros) que contienen al menos 50 por ciento en moles de unidades de fluoromonómero.

El término "polímero de fluoruro de vinilideno" usado en la presente memoria incluye dentro de su significado tanto homopolímeros como copolímeros de peso molecular normalmente alto. Tales copolímeros incluyen los que contienen al menos 50 por ciento en moles de fluoruro de vinilideno copolimerizado con al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo, pentafluoropropeno, perfluorometil-vinil-éter, perfluoropropil-vinil-éter y cualquier otro monómero que se copolimerice fácilmente con fluoruro de vinilideno. Particularmente preferidos son copolímeros compuestos por de al menos aproximadamente 70 y hasta 99 por ciento en moles de fluoruro de vinilideno, de forma correspondiente de 1 a 30 por ciento de tetrafluoroetileno, tales como los divulgados en la Patente Británica N° 827.308; y de aproximadamente 70 a 99 por ciento de fluoruro de vinilideno y de 1 a 30 por ciento de hexafluoropropeno (véase, por ejemplo, la Patente de EE. UU. N° 3.178.399); y de aproximadamente 70 a 99 por ciento en moles de fluoruro de vinilideno y de 1 a 30 por ciento en moles de trifluoroetileno. Terpolímeros de fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno y tetrafluoroetileno tales como los descritos en la Patente de EE. UU. N° 2.968.649 y terpolímeros de fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno y tetrafluoroetileno también son representativos de la clase de copolímeros de fluoruro de vinilideno que puede prepararse mediante el procedimiento realizado en la presente memoria.

Según se analiza en la sección de la técnica anterior, el campo de los copolímeros basados en VDF es rico en enseñanzas de cómo producir resinas de copolímero con diferentes propiedades mecánicas en presencia de un fluorotensioactivo. Por lo tanto, es importante entender los antecedentes de la presente invención en el contexto de la enseñanza de cómo producir polímeros basados en VDF que se clasifiquen como resinas termoplásticas, termoplásticas modificadas con elastómero o elastoméricas sin usar ningún tensioactivo fluorado.

Emulsionantes adecuados para el uso en esta invención son emulsionantes no iónicos no fluorados que contienen segmentos de polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politetrametilenglicol (PTMG) o una combinación de los mismos, con unidades repetitivas entre 2 y 200, preferiblemente entre 3 y 100, y más preferiblemente 5 y 50. Los emulsionantes basados en glicol usados en esta invención incluyen, pero no se limitan a, acrilato de polietilenglicol (PEGA), metacrilato de polietilenglicol (PEG-MA), dimetilpolietilenglicol (DMPEG), éter butílico de polietilenglicol (PEGBE), polietilenglicol (PEG), óxido de polietilenglicolfenol (Triton X-100), acrilato de polipropilenglicol (PPGA), polipropilenglicol (PPG), acrilato de polipropilenglicol (PPGA), metacrilato de polipropilenglicol (PPG-MA) y politetrametilenglicol (PTMG).

El emulsionante puede contener grupos terminales iguales o diferentes en cada extremo, tales como hidroxilo, carboxilato, benzoato, sulfónico, fosfórico, acrilato, metacrilato, éter, hidrocarburo, fenol, fenol funcionalizado, éster y éster graso. El grupo terminal puede contener átomos de halógeno como F, Cl, Br e I, y además otros grupos o funciones tales como amina, amida, hidrocarburo cíclico, y otros. Por ejemplo, acrilato de polietilenglicol con Mn aproximadamente 375, polietilenglicol con Mn aproximadamente 570, metacrilato de polietilenglicol con Mn aproximadamente 526, dimetilpolietilenglicol con Mn aproximadamente 250, éter butílico de polietilenglicol con Mn aproximadamente 206, polietilenglicol con Mn aproximadamente 300, acrilato de polipropilenglicol con Mn aproximadamente 475, polipropilenglicol con Mn aproximadamente 400, metacrilato de polipropilenglicol (PPGMA) con Mn aproximadamente 375 y politetrametilenglicol con Mn aproximadamente 250 y polietilenglicol con un grupo extremo de óxido de fenol y muchos otros ejemplos pueden usarse en esta invención para producir una dispersión estable de fluoropolímero.

La estructura química del emulsionante de esta invención podría alterarse de modo que el PEG, PPG o politetrametilenglicol (PTMG) no fuera la cadena principal, pero las propiedades esenciales, tales como solubilidad en agua, actividades de transferencia de cadena y comportamientos protectores permanecen iguales.

El emulsionante se usa a un nivel de 100 ppm a 2 por ciento, de 100 ppm a 1 por ciento y de 100 ppm a ½ por ciento, basado en los sólidos de polímero totales del fluoropolímero formado en la dispersión.

En el procedimiento de polimerización, el emulsionante de esta invención podría añadirse todo por adelantado a la polimerización, alimentarse continuamente durante la polimerización, alimentarse parcialmente antes y a continuación durante la polimerización o alimentarse después de que la polimerización se inicie y avance durante un tiempo.

La dispersión de la invención tiene un nivel de sólidos de 15 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 20 a 65 por

ciento en peso. Las partículas de fluoropolímero en la dispersión tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 50 a 500 nm, y preferiblemente de 100-350 nm.

5 El modo de poner en práctica la invención se describirá ahora generalmente con respecto a una realización específica de la misma, a saber polímero basado en poli(fluoruro de vinilideno) preparado en polimerización en emulsión acuosa usando emulsionante no iónico no fluorado como el emulsionante principal. Aunque el procedimiento de la invención se ha ilustrado generalmente con respecto a la polimerización de polímeros basados en fluoruro de vinilideno, un experto en la técnica 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 correactivos fluorados o no fluorados tales como hexafluoropropileno, perfluorovinil-éter, propano y acetato de vinilo.

15 La cantidad predeterminada de agua, tensioactivo no fluorado y opcionalmente agente de transferencia de cadena se pone en el reactor. Después del procedimiento de desgasificación, la temperatura del reactor se eleva hasta la temperatura de polimerización deseada, la cantidad predeterminada bien de fluoruro de vinilideno solo o bien de una mezcla de monómeros tales como fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno se alimenta al reactor. La temperatura de la reacción puede variar dependiendo de las características del iniciador usado, pero típicamente es de aproximadamente 30° a 140°C, preferiblemente de aproximadamente 50° a 130°C. Una vez que la presión en el reactor ha alcanzado el nivel deseado, una solución iniciadora, hecha bien de persulfato potásico o bien de persulfato amónico, o una emulsión de uno o más peróxidos orgánicos tales como peroxidicarbonato de propilo o peróxido de dibutilo en agua, se carga para iniciar la reacción de polimerización. La presión de polimerización puede variar, pero típicamente estará dentro del intervalo de aproximadamente 20 a 50 atmósferas. Después de la iniciación de la reacción, el fluoruro de vinilideno o la mezcla de vinilideno/hexafluoropropileno se alimenta continuamente junto con iniciador adicional para mantener la presión deseada. Una vez que se ha alcanzado la cantidad deseada de polímero en el reactor, la alimentación o alimentaciones de monómero se detendrán, pero la alimentación de iniciador se continúa para consumir monómero o monómeros residuales. A fin de evitar desviaciones de la composición en el caso de copolímeros, después de que la presión del reactor caiga hasta un nivel deseado, se añade una inyección de fluoruro de vinilideno para elevar la concentración de fluoruro de vinilideno. Esta etapa puede repetirse más de una vez dependiendo en la concentración de hexafluoropropileno en el reactor. Cuando la presión del reactor es suficientemente baja, aproximadamente 2068 kPA (300 psi), la carga de iniciador se detiene y después de un tiempo de parada el reactor se enfría. El monómero o los monómeros sin reaccionar se ponen en comunicación con la atmósfera y el látex se recupera del reactor. A continuación, el polímero puede aislarse del látex mediante métodos estándar, tales como coagulación con ácido, congelación-descongelación o coagulación bajo cizalladura.

35 Un antiincrustante parafínico es un aditivo opcional, y puede usarse para este propósito cualquier cera hidrocarbonada saturada de cadena larga. Las cargas al reactor de la parafina son típicamente de 0,01 por ciento a 0,3 por ciento en peso sobre el peso de monómero total usado.

40 Un agente de transferencia de cadena puede añadirse todo de una vez al principio de la reacción, o puede añadirse en porciones, o continuamente durante el transcurso de la reacción. La cantidad de agente de transferencia de cadena añadida y su modo de adición depende de las características de peso molecular deseadas, pero normalmente se usa en una cantidad de aproximadamente 0,5 por ciento a aproximadamente 5 por ciento basado en el peso de monómero total usado, preferiblemente de aproximadamente 0,5 por ciento a aproximadamente 2 por ciento.

45 Cuando se realiza la copolimerización de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, o la copolimerización de cualquiera de dos monómeros fluorados correactivos que tienen diferentes velocidades de reacción, la relación de carga de monómeros inicial y la relación de alimentación de monómeros incremental durante la polimerización pueden ajustarse de acuerdo con relaciones de reactividad aparentes para evitar la desviación de composición en el producto de copolímero final.

50 La reacción puede comenzarse y mantenerse mediante 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 amónicas o metálicas alcalinas de persulfatos, que tienen actividad útil en el intervalo de temperatura de 65°C a 105°C. Los sistemas "redox" pueden funcionar a temperaturas aún más bajas y ejemplos incluyen combinaciones de oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno o persulfato, y reductores tales como sales metálicas reducidas, siendo las sales de hierro (II) un ejemplo particular, opcionalmente combinados con activadores tales como formaldehidosulfoxilato sódico, metabisulfito o ácido ascórbico. Entre los peróxidos orgánicos que pueden usarse para la polimerización están las clases de peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo, peroxiésteres y peroxidicarbonatos. Ejemplar de los peróxidos de dialquilo es el peróxido de di-t-butilo, de los peroxiésteres son peroxipivalato de t-butilo y peroxipivalato de t-amilo, y de peroxidicarbonato, y 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 la copolimerización con otros monómeros fluorados se muestra en la Patente de EE. UU. N° 3.475.396 y su uso en la elaboración de copolímeros de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno se ilustra adicionalmente en la Patente de EE. UU. N° 4.360.652. El uso de peroxidicarbonato de di(n-propilo) en polimerizaciones de fluoruro de vinilideno se describe en la Solicitud No Examinada Publicada (Kokai) JP 58065711.

5 La cantidad de un iniciador requerida para una polimerización está relacionada con su actividad y la temperatura usada para la polimerización. La cantidad total de iniciador usada está generalmente entre 0,05% y 2,5% en peso sobre el peso de monómero total usado. Típicamente, se añade suficiente iniciador al principio para comenzar la reacción y a continuación puede añadirse opcionalmente iniciador adicional para mantener la polimerización a una
10 velocidad conveniente. El iniciador puede añadirse en forma pura, en solución, en suspensión o en emulsión, dependiendo del iniciador elegido. Como un ejemplo particular, se añaden convenientemente peroxidicarbonatos en forma de una emulsión acuosa.

Aunque la invención se pone en práctica generalmente con el emulsionante de PEG, PPG y/o PTMG como los únicos emulsionantes, coemulsionantes o cotensioactivos también podrían estar presentes en la invención, incluyendo otros emulsionantes no fluorados.

15 El procedimiento de la presente invención es fácil, cómodo, económico y de forma más importante está libre de coágulos y adhesión. Las dispersiones de polímero resultantes tienen buenas estabilidad y vida útil del látex, y una buena calidad de formación de película. Adicionalmente, el tamaño de partícula de la dispersión podría ser pequeño (<100 nm) lo que a su vez sería ventajoso para muchas aplicaciones directas del fluoropolímero en forma de látex. Por otra parte, el fluoropolímero producido con el procedimiento de esta invención tiene una pureza superior, con
20 menos iones extraíbles y menos polímeros de bajo peso molecular.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente el mejor modo contemplado por los inventores para la práctica de su invención y deben considerarse ilustrativos y no limitativos de la misma.

Ejemplos

25 Los emulsionantes basados en glicol usados en este ejemplo incluyen acrilato de polietilenglicol (PEGA), polietilenglicol (PEG) y éter octilfenílico de polietilenglicol (Triton X-100), acrilato de polipropilenglicol (PPGA), polipropilenglicol (PPG), metacrilato de polietilenglicol (PEG-MA), dimetilpolietilenglicol (DMPEG), éter butílico de polietilenglicol (PEGBE), metacrilato de polipropilenglicol (PPG-MA), dimetacrilato de polipropilenglicol (PPG-DMA), y politetrametilenglicol (PTMG). La inspección de los resultados en la siguiente tabla indica que con una carga baja de los emulsionantes, se producían emulsiones de fluoropolímeros que tenían tamaños de partícula de
30 aproximadamente 100 nm y superiores. El nivel de sólidos de estas nuevas emulsiones era tan alto como 42%.

A un reactor de autoclave agitado de 1,7 litros se añadió un litro de agua destilada junto con la cantidad presentada de solución acuosa al 10% de emulsionante (según se muestra en la Tabla 1). La mezcla se purgó con argón y a continuación se calentó hasta la temperatura deseada de 82°C. El reactor se cargó a continuación con VF2/HFP hasta alcanzar una presión de 4510 kPa. Una alimentación continua de la solución acuosa de iniciador al 1% se
35 añadió a la reacción y la presión se mantuvo a 4480 kPa al añadir según fuera necesario VF2/HFP. Después de que se alcanzara la cantidad predeterminada de VF2 en el reactor, la adición de monómeros se detuvo y sólo se continuó la adición de iniciador hasta que la presión en el reactor se rebajaba hasta 2068 kPa (300 psi). Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el reactor se vació. Se efectuaron medidas gravimétricas de sólidos y tamaño de partícula del látex.

40 A un reactor de autoclave agitado de 7,8 litros se añadieron 3,4 litros de agua destilada, 1 g de parafina junto con la cantidad predeterminada de emulsionante bien en forma neta o bien en solución acuosa al 10% (según se muestra en la Tabla 2). La mezcla se purgó con argón y a continuación se calentó hasta 83°C. El reactor se cargó a continuación con VF2/HFP para alcanzar una presión de 4510 kPa. Una alimentación continua de la solución acuosa de iniciador al 1% se añadió a la reacción y la presión se mantuvo a 4480 kPa al añadir según fuera necesario
45 VF2/HFP. Después de que se alcanzara la cantidad predeterminada de VF2 en el reactor, se detuvo la adición de monómeros e iniciador pero la reacción continuó hasta que la presión en el reactor se rebajaba hasta 2068 kPa (300 psi). Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el reactor se vació. Se efectuaron medidas gravimétricas de sólidos y tamaño de partícula del látex. La estabilidad del látex se determinó basándose en las características de sedimentación; por ejemplo, los látices con un tamaño de partícula menor de 150 nm no sedimentaban incluso
50 después de 300 días de almacenamiento a condición ambiental y los látices con un tamaño de partícula mayor de 150 nm no sedimentaban antes de 100 días. El tamaño de partícula de la dispersión se determinó usando un Nicomp Model 380 Sub-Micron Particle Sizer que incluía un diodo láser de 35 mW de modo simple con una longitud de onda de 639 nm.

TABLA 1

Tipo de tensioactivo	solución de tensioactivo, g	Iniciador ⁽¹⁾ ml	VDF ⁽²⁾ ml	HFP ⁽³⁾	Sólidos %	Tamaño de 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	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 hecha de persulfato potásico al 1% y acetato sódico al 1%
 (2) La densidad de VDF a la condición de alimentación es 0,83 g/ml
 (3) La densidad de VDF a la condición de alimentación es 1,35 g/ml

TABLA 2

Tipo de Tensioactivo	VF2 (g)	HFP (g)	KPS ⁽¹⁾ (ml)	Tensioactivo (g)	Sólidos %	Tamaño de Partícula (nm)
PPG	1906	258	280	2,0	34	202
PEGMA	1906	872	476	2,0	38	134
PPGMA	1904	872	339	2,0	40	125
PPGMA	1908	846	519	3,0	38	112
DMPEG	1902	834	355	2,0	39	206
DMPEG	1908	880	640	3,0	38	207
PEGBE	1906	858	370	1,5	41	221

ES 2 379 295 T3

(continuación)

Tipo de Tensioactivo	VF2 (g)	HFP (g)	KPS⁽¹⁾ (ml)	Tensioactivo (g)	Sólidos %	Tamaño de Partícula (nm)
PPGDMA	2006	914	203	2,0	45	214
PPGDMA	2018	898	239	4,0	44	207
PTMG	2016	892	233	2,0	42	251
PTMG	2018	898	239	4,0	44	260
(1) La solución de iniciador estaba hecha de persulfato potásico al 1% y acetato sódico al 1%						

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa estable de fluoropolímero que comprende:

a) un fluoropolímero que contiene al menos 50 por ciento en moles de unidades de monómero de fluoruro de vinilideno; y

5 b) de 100 ppm a 2 por ciento, basado en el peso de los sólidos de fluoropolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol (PTMG) con unidades repetitivas de 2 a 100,

en la que:

- dicho fluoropolímero está en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula medio de 50 a 500 nm,

10 - dicha dispersión de fluoropolímero tiene un contenido de sólidos de 15 a 70 por ciento en peso,

- dicha dispersión de fluoropolímero está libre de tensioactivo fluorado, y

15 - en donde dicho emulsionante se selecciona del grupo que consiste en acrilato de polietilenglicol, polietilenglicol, óxido de polietilenglicolfenol, acrilato de polipropilenglicol, polipropilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, dimetilpolietilenglicol, éter butílico de polietilenglicol, metacrilato de polipropilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol, politetrametilenglicol y mezclas de los mismos.

2. La dispersión de fluoropolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha dispersión de fluoropolímero tiene un contenido de sólidos de 20 a 65 por ciento en peso.

3. La dispersión de fluoropolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas partículas de fluoropolímero tienen un tamaño de partícula medio de 100 a 350 nm.

20 4. La composición de fluoropolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 100 ppm a 1 por ciento, basado en el peso de los sólidos de fluoropolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol.

25 5. La composición de fluoropolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 100 ppm a 1/2 por ciento, basado en el peso de los sólidos de fluoropolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol.

6. La composición de fluoropolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichos emulsionante o emulsionantes tienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol con unidades repetitivas de 3 a 100.

30 7. Un procedimiento para preparar un fluoropolímero que comprende polimerizar al menos un fluoromonómero en un medio acuoso que comprende al menos un emulsionante que consiste en un emulsionante no iónico no fluorado que contiene segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol con unidades repetitivas entre 2 y 200, en el que:

- no se usa fluorotensioactivo en el procedimiento,

35 - dicho fluoropolímero contiene al menos 50 por ciento en moles de unidades de monómero de fluoruro de vinilideno, y

- dichos emulsionantes se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de polietilenglicol, polietilenglicol, óxido de polietilenglicolfenol, acrilato de polipropilenglicol, polipropilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, dimetilpolietilenglicol, éter butílico de polietilenglicol, metacrilato de polipropilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol y politetrametilenglicol y mezclas de los mismos.

40 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dichos emulsionante o emulsionantes están presentes en el procedimiento en de 100 ppm a 2 por ciento, basado en el peso de los sólidos de fluoropolímero.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dichos emulsionante o emulsionantes están presentes en el procedimiento en de 100 ppm a 1 por ciento, basado en el peso de los sólidos de fluoropolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dichos emulsionante o emulsionantes están presentes en el procedimiento en de 100 ppm a 1/2 por ciento, basado en el peso de los sólidos de fluoropolímero, de uno o más emulsionantes que tienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol.
- 5 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho procedimiento está libre de emulsionantes no iónicos fluorados o parcialmente fluorados.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dichos emulsionante o emulsionantes contienen segmentos de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol con unidades repetitivas de 3 a 100.