

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 942**

51 Int. Cl.:

C08L 27/08 (2006.01)

C08L 33/16 (2006.01)

C08L 43/02 (2006.01)

C09D 127/08 (2006.01)

C09D 133/16 (2006.01)

C09D 143/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2004 E 04766838 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 1668076**

54 Título: **Composición de polímero de cloruro de vinilideno**

30 Prioridad:

23.09.2003 FR 0311166

25.03.2004 FR 0403108

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

25.09.2013

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)

Rue de Ransbeek, 310

1120 Bruxelles, BE

72 Inventor/es:

FRINGANT, CHRISTOPHE;

BODART, VINCENT;

RIXENS, BÉRENGÈRE;

SEVERAC, ROMAIN;

HERVAUD, YVES;

LACROIX-DESMAZES, PATRICK y

BOUTEVIN, BERNARD

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 423 942 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero de cloruro de vinilideno

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero, a un procedimiento para preparar tal composición de polímero, a su uso para recubrir superficies de metal, polímero, papel o celofán y para producir películas finas de única capa o de múltiples capas y objetos moldeados, a un procedimiento para recubrir tales superficies por medio de dicha composición de polímero y a los artículos o partes de artículos obtenidos.

10 En el campo extremadamente extenso de los materiales de plástico, se pone en práctica añadir a los polímeros aditivos destinados a conferirles propiedades mejoradas para su uso, tales como aditivos para mejorar la resistencia al fuego o aquellos para mejorar la resistencia a los rayos ultravioleta, plastificantes, colorantes, agentes antiestáticos, agentes desempañadores o promotores de la adhesión. En determinados casos, la mejora deseada en una propiedad radica en la masa del polímero. En este caso, la adición de un aditivo distribuido dentro de la masa
15 posibilita obtener buena eficacia.

Para otras propiedades, los fenómenos implicados son ante todo fenómenos de superficie (hacia el aire) o fenómenos de superficie de contacto (hacia el soporte de recubrimiento). En estos casos, la distribución del aditivo dentro de la masa de la composición que forma con el polímero tiene un inconveniente principal en tanto que puesto
20 que no está presente en el sitio en que sería útil, hace necesario introducirlo en una cantidad superior a la necesaria con el fin de que esté presente una cantidad suficiente en la superficie o en la superficie de contacto. Esta dosis excesiva genera un coste adicional, pero también puede tener una influencia negativa sobre otras propiedades del material, tales como las propiedades de barrera y las propiedades mecánicas. En determinados casos, pueden usarse aditivos incompatibles para obtener la migración de los mismos hacia la superficie o hacia la superficie de
25 contacto. En este caso, los aditivos tienen una masa molar baja y se eliminan rápidamente de la superficie a la que han migrado, dando como resultado por tanto una pérdida de eficacia. Este es, por ejemplo, el caso de los agentes desempañadores que pueden eliminarse de la superficie de una película mediante vapor.

Por tanto, una mejora principal en el campo sería tener composiciones de polímero que comprenden aditivos que
30 pueden migrar preferiblemente a donde son útiles (superficie polímero/aire, superficie de contacto polímero/metal, superficie de contacto polímero 1/polímero 2, etc.). Además de esta migración selectiva, el aditivo debe mostrar suficiente compatibilidad con el polímero con el fin de evitar que se elimine fácilmente.

Además, en el campo de los recubrimientos para superficies de metal, generalmente se aplican tres capas: usándose la primera para la adhesión, proporcionando la segunda las propiedades del recubrimiento y, finalmente,
35 proporcionando la capa de acabado las propiedades de la superficie. El uso, en una única capa, de una composición que comprende aditivos que migrarían a donde son necesarios, también sería un avance tecnológico muy grande.

El documento EP 0185464 da a conocer composiciones de copolímero de látex acuosas que comprenden una
40 mezcla de un copolímero amorfo de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero plastificante internamente y copolímero amorfo de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero seleccionado de acrilatos de alquilo, metacrilatos, estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo y vinil etil éter.

El documento DE 19 27 270 da a conocer un procedimiento de polimerización por emulsión en dos etapas de cloruro
45 de vinilideno en mezcla con otros monómeros etilénicamente insaturados con el fin de obtener una dispersión acuosa.

Un objeto de la presente invención es una composición de polímero de este tipo.

50 A este respecto, la invención se refiere a una composición de polímero según la reivindicación 1, que comprende:

1) un polímero (P1) que comprende al menos el 50% en peso de unidades monoméricas derivadas de cloruro de vinilideno (M1), y

55 2) al menos un cooligómero (O1) que comprende al menos:

a) un componente (A) que comprende al menos una unidad monomérica idéntica a la derivada del monómero (M1) en el que se basa el polímero (P1), y

60 b) un componente (B) que comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los siguientes grupos:

$-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5, y

65 grupos fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

- Para los fines de la presente invención, el término “polímero (P1)” pretende indicar un polímero de masa molar superior a la del cooligómero (O1). La masa molar promedio en número, tal como se determina por ejemplo mediante cromatografía de exclusión estérica o mediante análisis elemental, del polímero (P1) implicado en la composición según la invención es superior a 30.000. La masa molar promedio en número del polímero (P1) es inferior o igual a 2.000.000, preferiblemente inferior o igual a 1.000.000, de manera particularmente preferible inferior o igual a 500.000 y de manera lo más particularmente preferible inferior o igual a 250.000.
- El polímero (P1) también se caracteriza ventajosamente por un índice de polidispersidad (razón de masa molar promedio en peso con respecto a masa molar promedio en número), tal como se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaños, de superior o igual a 1. El polímero (P1) se caracteriza ventajosamente por un índice de polidispersidad de inferior o igual a 4.
- Para los fines de la presente invención, la expresión “polímero (P1) que comprende unidades monoméricas derivadas de cloruro de vinilideno (M1)” pretende indicar los polímeros que se obtienen mediante polimerización por adición. El polímero (P1) contiene al menos el 50%, preferiblemente al menos el 60%, de manera particularmente preferible al menos el 70%, en peso de unidades monoméricas derivadas del monómero etilénicamente insaturado (M1).
- El polímero (P1) de la composición según la invención es un polímero clorado. El monómero etilénicamente insaturado (M1) es cloruro de vinilideno
- El término “polímero clorado” pretende indicar tanto los homopolímeros de cloruro de vinilideno como los copolímeros que forman el cloruro de vinilideno con monómeros clorados y/o con monómeros no clorados. Estos copolímeros pueden ser en particular copolímeros al azar, copolímeros de gradiente, copolímeros de bloque o copolímeros injertados. El polímero clorado comprende ventajosamente al menos el 50%, preferiblemente al menos el 60%, de manera particularmente preferible al menos el 70%, en peso de unidades monoméricas derivadas de cloruro de vinilideno
- El término “monómero clorado” pretende indicar cualquier monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un átomo de cloro. Como ejemplos de monómeros clorados, pueden mencionarse monómeros clorados en los que el número de átomos de cloro es 1, monómeros clorados en los que el número de átomos de cloro es 2, tricloroetileno, 1,1,3-tricloropropeno y tetracloroetileno.
- El término “monómero no clorado” pretende indicar, por ejemplo, ésteres de vinilo tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, vinil éteres, amidas, ésteres y ácidos acrílicos o metacrílicos, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno y derivados, butadieno, olefinas tales como, por ejemplo, etileno y propileno, ácido itacónico y anhídrido maleico.
- Una primera familia preferida de monómeros clorados consiste en monómeros clorados en los que el número de átomos de cloro es 1. Como ejemplos de monómeros clorados en los que el número de átomos de cloro es 1, pueden mencionarse cloruro de alilo, cloruro de crotilo y, con mención más particular, cloruro de vinilo.
- Una segunda familia preferida de monómeros clorados consiste en monómeros clorados en los que el número de átomos de cloro es 2. Como ejemplos de monómeros clorados en los que el número de átomos de cloro es 2, pueden mencionarse 1,1-dicloropropeno, 1,3-dicloropropeno, 2,3-dicloropropeno,
- El polímero (P1) de la composición según la invención es un polímero de cloruro de vinilideno. El monómero etilénicamente insaturado (M1) es por tanto, cloruro de vinilideno.
- Entre los polímeros de cloruro de vinilideno, se prefieren copolímeros de cloruro de vinilideno. Para los fines de la presente invención, el término “copolímeros de cloruro de vinilideno” pretende indicar los copolímeros de cloruro de vinilideno, que es el monómero principal, con uno o más monómeros que pueden copolimerizarse con dicho monómero. Por tanto, el cloruro de vinilideno está presente ventajosamente en los copolímeros resultantes en una proporción de al menos el 50% en peso.
- Entre los monómeros que pueden copolimerizarse con cloruro de vinilideno, pueden mencionarse cloruro de vinilo, ésteres de vinilo tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, vinil éteres, amidas, ésteres y ácidos acrílicos, amidas, ésteres y ácidos metacrílicos, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, derivados de estireno, butadieno, olefinas tales como, por ejemplo, etileno y propileno, ácido itacónico y anhídrido maleico.
- Copolímeros de cloruro de vinilideno que son particularmente preferidos son los que contienen, como monómeros que pueden copolimerizarse, cloruro de vinilo y/o al menos un monómero elegido de anhídrido maleico y los monómeros (met)acrílicos correspondientes a la fórmula general:
- $$\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{R}_3$$

en la que R_2 se elige de hidrógeno, el radical metilo y el radical $-COOH$, y R_3 se elige del radical $-CN$, el radical $-CH_2COOH$ y el radical $-CO-R_4$ en el que R_4 se elige del radical $-OH$, los radicales $-O-R_5$ eligiéndose R_5 de los radicales alquilo que contienen desde 1 hasta 18 átomos de carbono que portan opcionalmente uno o más radicales $-OH$ y los radicales alcoialquilo que contienen un total de 1 a 10 átomos de carbono y, finalmente, R_4 también se elige de los radicales $-NR_6R_7$ en los que R_6 y R_7 , que son iguales o diferentes, se eligen de hidrógeno y los radicales alquilo que contienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, que portan opcionalmente uno o más radicales $-OH$.

Los copolímeros de cloruro de vinilideno que son los más particularmente preferidos son los que contienen, como monómeros que pueden copolimerizarse, cloruro de vinilo y/o al menos un monómero elegido de anhídrido maleico y monómeros (met)acrílicos, concretamente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de etilenglicol, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida y N-metilacrilamida.

En general, la cantidad de cloruro de vinilideno en los copolímeros de cloruro de vinilideno oscila entre el 50 y el 95% en peso, preferiblemente entre el 60 y el 95% en peso, de manera particularmente preferible entre el 70 y el 95% en peso.

En general, la cantidad de cloruro de vinilo en los copolímeros de cloruro de vinilideno oscila entre el 3 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 3 y el 40% en peso, de manera particularmente preferible entre el 4,5 y el 30% en peso.

En general, la cantidad de anhídrido maleico y/o del/de los monómero(s) (met)acrílicos(s) en los copolímeros de cloruro de vinilideno oscila entre el 1 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 2 y el 40% en peso, de manera particularmente preferible entre el 2 y el 30% en peso.

El polímero (P1) implicado en la composición según la invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento conocido de polimerización por adición. Preferiblemente se prepara mediante un procedimiento de polimerización por radicales, ya sea polimerización en masa, polimerización en disolución en un disolvente o polimerización en dispersión acuosa. Se prepara de manera particularmente preferible mediante un procedimiento de polimerización por radicales en dispersión acuosa y de manera lo más particularmente preferible mediante un procedimiento de polimerización por radicales en suspensión acuosa o mediante un procedimiento de polimerización por radicales en emulsión acuosa.

Para los fines de la presente invención, la expresión "polimerización en dispersión acuosa" pretende indicar polimerización por radicales en suspensión acuosa así como polimerización por radicales en emulsión acuosa y polimerización en microsuspensión acuosa.

Para los fines de la presente invención, la expresión "polimerización por radicales en suspensión acuosa" pretende indicar cualquier procedimiento de polimerización por radicales que se lleva a cabo en medio acuoso en presencia de agentes dispersantes e iniciadores de radicales oleosolubles.

Para los fines de la presente invención, la expresión "polimerización por radicales en emulsión acuosa" pretende indicar cualquier procedimiento de polimerización por radicales que se lleva a cabo en medio acuoso en presencia de emulsionantes e iniciadores de radicales solubles en agua.

Para los fines de la presente invención, la expresión "polimerización en microsuspensión acuosa", también denominada polimerización en miniemulsión o dispersión acuosa homogeneizada, pretende indicar cualquier procedimiento de polimerización por radicales en el que se usan iniciadores oleosolubles y se prepara una emulsión de gotitas de monómeros por medio de agitación mecánica vigorosa y la presencia de emulsionantes.

La expresión "al menos un cooligómero (O1)" pretende indicar que la composición de polímero según la invención debe contener al menos un cooligómero (O1), pero que puede contener varios del mismo. Preferiblemente comprende sólo uno del mismo.

Para los fines de la presente invención, el término "cooligómero (O1)" pretende indicar un copolímero de masa molar baja. La masa molar promedio en número, tal como se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaños o mediante análisis elemental, del cooligómero (O1) implicado en la composición según la invención es superior o igual a 100, preferiblemente superior o igual a 500 y de manera particularmente preferible superior o igual a 1.000. La masa molar promedio en número del cooligómero (O1) es inferior o igual a 30.000, preferiblemente inferior o igual a 25.000 y de manera particularmente preferible inferior o igual a 20.000.

El cooligómero (O1) también se caracteriza ventajosamente por un índice de polidispersidad (razón de masa molar promedio en peso con respecto a masa molar promedio en número), tal como se determina mediante cromatografía de exclusión estérica, de superior o igual a 1. El cooligómero (O1) se caracteriza ventajosamente por un índice de polidispersidad de inferior o igual a 3, preferiblemente de inferior o igual a 2,5, de manera particularmente preferible de inferior o igual a 2.

La cadena de unidades monoméricas en el cooligómero (O1) es ventajosamente del tipo al azar, alternante, de bloque o de gradiente, y preferiblemente del tipo de bloque o de gradiente. La estructura del cooligómero (O1) es ventajosamente lineal o ramificada (por ejemplo injertada, ramificada en peine o ramificada en estrella) y preferiblemente lineal. El cooligómero (O1) se caracteriza de manera particularmente preferible por una estructura lineal con una cadena de unidades monoméricas del tipo de bloque o de gradiente.

En el cooligómero (O1), el componente (A) comprende al menos una unidad monomérica idéntica a la derivada del monómero etilénicamente insaturado (M1) en que se basa el polímero (P1) tal como se definió anteriormente, cloruro de vinilideno.

El componente (A) del cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica derivada del monómero (M1). Preferiblemente, las unidades monoméricas derivadas del monómero (M1) del componente A representan al menos el 10% en peso y de manera particularmente preferible al menos el 25% en peso, del cooligómero (O1).

Ventajosamente, las unidades monoméricas derivadas del monómero (M1) del componente A representan como máximo el 90% en peso, preferiblemente como máximo el 85% en peso y de manera particularmente preferible como máximo el 75% en peso, del cooligómero (O1).

El componente (A) del cooligómero (O1) puede comprender al menos una unidad monomérica derivada de al menos un monómero que puede copolimerizarse con el monómero (M1) tal como se definió anteriormente, es decir cloruro de vinilideno.

El componente (A) del cooligómero (O1) comprende ventajosamente al menos una unidad monomérica derivada de al menos un monómero que puede copolimerizarse con el monómero (M1). Preferiblemente, las unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero que puede copolimerizarse con el monómero (M1) del componente A representan al menos el 2% en peso y de manera particularmente preferible al menos el 5% en peso, del cooligómero (O1).

Ventajosamente, las unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero que puede copolimerizarse con el monómero (M1) del componente A representan como máximo el 50% en peso, preferiblemente como máximo el 30% en peso y de manera particularmente preferible como máximo el 25% en peso, del cooligómero (O1).

En el cooligómero, el componente (B) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los siguientes grupos:

$-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5, y

los grupos fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

El monómero etilénicamente insaturado del que se deriva la unidad monomérica (m2) que porta al menos un grupo elegido de los grupos mencionados anteriormente puede ser un monómero etilénicamente insaturado (M2) que está portando por sí mismo al menos uno de los grupos de interés, pero también cuando el grupo de interés es un grupo fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, un monómero etilénicamente insaturado (M2') que porta al menos un grupo que, tras la escisión total o parcial, da como resultado el grupo de interés. El término "escisión" pretende significar cualquier reacción que posibilita obtener el grupo $-PO(OH)(OR_1)$. La reacción de hidrólisis es un caso particularmente preferido de escisión.

Como monómero (M2) que porta al menos un grupo $-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5, del que se deriva la unidad monomérica correspondiente (m2), pueden mencionarse los siguientes monómeros:

$CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$,

$CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$,

$CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_f-NR_8-SO_2-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$, siendo R_8 un átomo de hidrógeno o un radical $-CH_3$ y siendo f entre 1 y 15 y preferiblemente entre 2 y 11, siendo de manera particularmente preferible f igual a 2,

$X-O-CO-CH=CH-CO-O-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$, siendo X cualquier grupo,

$CH_2=CH-C_6H_4-CH_2-O-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$,

$CH_2=CH-O-CO-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$,

$CH_2=C(CH_2-CO-O-X)(CO-O-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1})$, siendo X cualquier grupo,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_6\text{F}_{2c+1})$, siendo X cualquier grupo, y

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_6\text{F}_{2c+1})$, siendo X cualquier grupo.

5 En la unidad monomérica (m2) que porta al menos un grupo $-(\text{CH}_2)_b\text{-C}_6\text{F}_{2c+1}$, b es superior o igual a 1; b es inferior o igual a 11, preferiblemente inferior o igual a 5 y de manera particularmente preferible inferior o igual a 3; c es ventajosamente superior o igual a 5 y preferiblemente superior o igual a 6; c es preferiblemente inferior o igual a 20 y de manera particularmente preferible inferior o igual a 10; c es de manera lo más particularmente preferible igual a 8.

10 Cuando el componente (B) del cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo $-(\text{CH}_2)_b\text{-C}_6\text{F}_{2c+1}$, el cooligómero (O1) se caracteriza de manera lo más particularmente preferible por una estructura lineal con una cadena de unidades monoméricas de tipo bloque.

15 Como monómero (M2) que porta al menos un grupo fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, del que se deriva la unidad monomérica correspondiente (m2), pueden mencionarse:

20 $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-(CH}_2)_i\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono,

25 $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_2\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo,

30 $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-(CH}_2)_i\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20,

35 $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-NH-CO-O-(CH}_2)_i\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo i entre 1 y 20,

40 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono y estando la sustitución del anillo aromático en la posición meta,

45 $\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo la sustitución del anillo aromático una mezcla de sustitución orto y para,

$\text{CH}_2=\text{CH-PO}(\text{OM}(\text{OR}_1))$,

$\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, siendo i entre 1 y 20 y siendo X cualquier grupo,

50 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, siendo i entre 1 y 20 y siendo X cualquier grupo,

55 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, siendo i entre 1 y 20 y siendo X cualquier grupo, y

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, siendo i entre 1 y 20 y siendo X cualquier grupo.

60 Como monómero (M_2') que porta al menos un grupo que, tras la escisión total o parcial (por ejemplo hemihidrólisis), da como resultado el grupo fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ (siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono), del que se deriva la unidad monomérica correspondiente (m2), pueden mencionarse los monómeros (M_2') que portan al menos un grupo $-\text{PO}(\text{OR}_1')(\text{OR}_2')$, representando R_1' y R_2' , que son iguales o diferentes, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

65 En la unidad monomérica (m2) que porta al menos un grupo $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, R_1 es un átomo de hidrógeno o un

radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

Cuando R_1 es un radical alquilo, R_1 contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 8 átomos de carbono y de manera particularmente preferible desde 1 hasta 5. Los casos en que R_1 es o bien un radical metilo o bien un radical etilo son los más particularmente preferidos.

El término "grupo fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ " pretende indicar los grupos $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ unidos a un átomo de carbono y no los grupos fosfato $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$, siendo R un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, en los que el átomo de fósforo se une a un átomo de oxígeno.

Cuando el componente (B) del cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, el cooligómero (O1) se caracteriza de manera lo más particularmente preferible por una estructura lineal con una cadena de unidades monoméricas de tipo gradiente.

Cuando, en el cooligómero (O1), el componente (B) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado ($M2'$), que porta al menos un grupo que, tras la escisión, da como resultado el grupo fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, la escisión puede llevarse a cabo durante la síntesis del cooligómero (O1), durante la preparación de la composición de polímero, tal como se explicará posteriormente en detalle, o durante el uso de la composición de polímero. La escisión tiene lugar preferiblemente durante la síntesis del cooligómero (O1).

En el caso particular en que, en el cooligómero (O1), el componente (B) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado ($M2'$), que porta al menos un grupo que, tras la escisión, da como resultado el grupo fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, puede llevarse a cabo la escisión total (de modo que R_1 es un átomo de hidrógeno) o la escisión parcial, en particular la hemihidrólisis, (de modo que R_1 es un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono), del monómero etilénicamente insaturado ($M2'$) que porta al menos un grupo $-\text{PO}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)$, representando R_1 y R_2 , que son iguales o diferentes, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, tal como se describe, respectivamente, en C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pelaprat & A. Manseri, J. Fluorine Chem., 1996, 76, 193 y B. Boutevin, Y. Hervaud, T. Jeanmaire, A. Boulahna, M. Elasri, Phosph. Sulfur and Silicon, 2001, 174, 1.

El componente (B) del cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica (m2). Preferiblemente, las unidades monoméricas (m2) del componente (B) representan al menos el 10% en peso y de manera particularmente preferible al menos el 15% en peso, del cooligómero (O1).

Ventajosamente, las unidades monoméricas (m2) del componente (B) representan como máximo el 80% en peso, preferiblemente como máximo el 75% en peso y de manera particularmente preferible como máximo el 70% en peso, del cooligómero.

El componente (B) del cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los siguientes grupos:

$-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5, y

los grupos fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

Según una primera realización preferida, el componente (B) del cooligómero (O1) comprende ventajosamente al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los grupos $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5.

Según esta primera realización preferida, el monómero etilénicamente insaturado del que se deriva la unidad monomérica (m2) que porta al menos un grupo elegido de los grupos mencionados anteriormente es ventajosamente un monómero etilénicamente insaturado ($M2$) que está portando por sí mismo al menos uno de los grupos de interés.

Preferiblemente, el monómero ($M2$) que porta al menos un grupo elegido de los grupos $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ se elige de los siguientes monómeros:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_f-\text{NR}_8-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, siendo R_8 un átomo de hidrógeno o un radical $-\text{CH}_3$ y siendo f entre

1 y 15, preferiblemente entre 1 y 11, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, y

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, en los que b es entre 1 y 11 y c es superior o igual a 5 con las preferencias definidas anteriormente para b y c.

5 De manera particularmente preferible, el monómero (M2) que porta al menos un grupo elegido de los grupos $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ se elige de los siguientes monómeros:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, y

10 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, en los que b es entre 1 y 11 y c es superior o igual a 5, con las preferencias definidas anteriormente para b y c.

15 Un monómero (M2) que porta al menos un grupo $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ que es lo más particularmente preferido es acrilato de 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilo (FDA).

20 Según esta primera realización preferida, como complemento a lo que ya se ha definido anteriormente, se han obtenido buenos resultados cuando las unidades monoméricas derivadas del monómero (M1) del componente (A) del cooligómero (O1) representan al menos el 25% y como máximo el 30% en peso, las unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero que puede copolimerizarse con el monómero (M1) del componente (A) representan al menos el 5% y como máximo el 10% en peso y las unidades monoméricas (m2) del componente (B) representan al menos el 60% y como máximo el 70% en peso del peso total del cooligómero.

25 Según una segunda realización preferida, el componente (B) del cooligómero (O1) comprende ventajosamente al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los grupos fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

30 Según esta segunda realización preferida, el monómero etilénicamente insaturado del que se deriva la unidad monomérica (m2) que porta al menos un grupo elegido de los grupos mencionados anteriormente es ventajosamente un monómero etilénicamente insaturado (M2) que está portando por sí mismo al menos uno de los grupos de interés o un monómero etilénicamente insaturado (M2') que porta al menos un grupo que, tras la escisión, da como resultado el grupo de interés.

35 Preferiblemente, la unidad monomérica (m2) que porta al menos un grupo elegido de los grupos fosfonato $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, se deriva de un monómero etilénicamente insaturado elegido de los siguientes monómeros:

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20,

40 $\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo,

45 $\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo,

50 $\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono,

55 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo i entre 1 y 20,

60 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono y estando la sustitución del anillo aromático en la posición meta,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, siendo la sustitución del anillo aromático una mezcla de sustitución orto y para,

65 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$, en los que R_1 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, con las preferencias definidas anteriormente cuando R_1 es un radical alquilo, y

los monómeros correspondientes que portan al menos un grupo $-PO(OR_1)(OR_2)$, representando R_1 y R_2 , que son iguales o diferentes, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono que, tras la escisión total o la escisión parcial (en particular hemihidrólisis), da como resultado el grupo fosfonato $-PO(OM(OR_1))$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

5 En las fórmulas mencionadas anteriormente, i es entre 1 y 20, preferiblemente entre 1 y 11 y de manera particularmente preferible entre 1 y 3.

10 En las fórmulas mencionadas anteriormente, R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, son ventajosamente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono. Cuando son un radical alquilo, este radical contiene preferiblemente desde 1 hasta 8 átomos de carbono.

15 De manera particularmente preferible, la unidad monomérica (m_2) que porta al menos un grupo elegido de los grupos fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, se deriva de un monómero etilénicamente insaturado elegido de los siguientes monómeros:

$CH_2=CR_9-CO-O-(CH_2)_i-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20, con las preferencias definidas anteriormente,

20 $CH_2=CR_9-CO-O-CH_2-CH_2-NH-CO-O-(CH_2)_i-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20,

$CH_2=CH-PO(OH)(OR_1)$, y

25 los monómeros correspondientes que portan al menos un grupo $-PO(OR_1)(OR_2)$, representando R_1 y R_2 , que son iguales o diferentes, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono que, tras la escisión total o la escisión parcial (en particular hemihidrólisis), da como resultado el grupo fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.

30 De manera lo más particularmente preferible, la unidad monomérica (m_2) que porta al menos un grupo elegido de los grupos fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, se deriva de un monómero etilénicamente insaturado elegido de los siguientes monómeros:

- 1. ácido 2-metacriloxietilfosfónico (MAPHOS(OH)₂)

35 - $CH_2=(CH_3)-CO-O-(CH_2)_2-PO(OH)_2$

- 2. ácido 2-metacriloxietil-6-carbamoxietilfosfónico (MAUPHOS(OH)₂)

40 - $CH_2=C(CH_3)-CO-O-CH_2-CH_2-NH-CO-O-(CH_2)_2-PO(OH)_2$, y

- 3. ácido vinilfosfónico

- $CH_2=CH-PO(OH)_2$

45 y los monómeros correspondientes que portan al menos un grupo $-PO(OR_1)(OR_2)$, representando R_1 y R_2 , que son iguales o diferentes, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono que, tras la escisión, da como resultado el grupo fosfonato $-PO(OH)_2$.

50 Según esta segunda realización preferida, como complemento a lo que ya se ha definido anteriormente, se han obtenido buenos resultados cuando las unidades monoméricas derivadas del monómero (M_1) del componente (A) del cooligómero (O_1) representan al menos el 65% y como máximo el 75% en peso, las unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero que puede copolimerizarse con el monómero (M_1) del componente (A) representan al menos el 5% y como máximo el 15% en peso y las unidades monoméricas (m_2) del componente (B) representan al menos el 15% y como máximo el 25% en peso del peso total del cooligómero.

El cooligómero de la composición de polímero según la invención también puede comprender un componente (C) que comprende al menos una unidad monomérica derivada de un monómero etilénicamente insaturado (M_3) que porta al menos un grupo funcional que genera al menos una de las siguientes propiedades: efecto bactericida, capacidad de impresión, adhesión, efecto deslizante, anti-adhesión, efecto termocrómico, efecto anti-UV, efecto antiestático, efecto desempañador, capacidad de sellado o adsorción de gas.

El monómero etilénicamente insaturado (M_3) tiene ventajosamente una de las siguientes estructuras generales $CH_2=CX''X'$, $CH_2=CH-COOX''$, $CH_2=C(CH_3)-CO-O-X''$, $X''-CO-O-CH=CH-CO-O-X'$, $CH_2=C(O-CO-X'')(CO-O-X')$ o $CH_2=C(CO-O-X'')(CH_2-CO-O-X')$ en las que X'' y X' representan un grupo funcional idéntico o diferente que genera una propiedad deseada idéntica o diferente.

El componente (C) del cooligómero (O1) comprende ventajosamente al menos una unidad monomérica derivada del monómero (M3). Preferiblemente, las unidades monoméricas derivadas del monómero (M3) del componente C representan al menos el 1% en peso del cooligómero (O1).

5 Ventajosamente, las unidades monoméricas derivadas del monómero (M3) del componente (C) representan como máximo el 50% en peso, preferiblemente como máximo el 25% en peso y de manera particularmente preferible como máximo el 15% en peso, del cooligómero.

10 El componente (B) y el componente (C) del cooligómero (O1) pueden colocarse opcionalmente juntos. En este caso, el monómero etilénicamente insaturado que genera una unidad monomérica que incluye el componente (B) y el componente (C) tiene ventajosamente una de las siguientes estructuras generales en las que X" representa un grupo funcional que genera una propiedad deseada y representa un caso particular en que X es cualquier grupo, tal como se definió anteriormente, y X' uno de los grupos definidos en el componente (B) del cooligómero (O1):

15 $\text{CH}_2=\text{CX}''\text{X}'$, $\text{X}''\text{-O-CO-CH=CH-CO-O-X}'$, $\text{X}'\text{-O-CO-CH=CH-CO-O-X}''$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X}'')(\text{CH}_2\text{-CO-O-X}')$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X}')(\text{CH}_2\text{-CO-O-X}'')$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}'')(\text{CO-O-X}')$ o $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}')(\text{CO-O-X}'')$.

20 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que generan una unidad monomérica que incluye el componente (B) y el componente (C) serían, por ejemplo (representando X" el grupo funcional que genera la propiedad deseada y que representa un caso particular en que X es cualquier grupo, tal como se definió anteriormente; siendo a, b, c, d y e tal como se definieron anteriormente):

25 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO-O-X}'')$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X}'')(\text{CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})$,

$\text{X}''\text{-O-CO-CH=CH-CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1}$,

30 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO-O-X}'')$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}'')(\text{CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})$,

35 $\text{X}''\text{-O-CO-CH=CH-CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1}$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}'')(\text{CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X}'')(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$,

40 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X}'')(\text{CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$,

$\text{X}''\text{-O-CO-CH=CH-CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3$,

45 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}'')(\text{CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X}'')(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X}'')(\text{CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$,

50 $\text{HOOC-Y-O-CO-CH=CH-CO-O-X}''$, siendo Y C_6H_4 o C_gH_{2g} siendo g entre 1 y 15,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}'')(\text{CO-O-Y-COOH})$, siendo Y C_6H_4 o C_gH_{2g} siendo g entre 1 y 15,

55 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-(Y-COOH)})(\text{CO-O-X}'')$, siendo Y C_6H_4 o C_gH_{2g} siendo g entre 1 y 15,

$\text{X}''\text{-O-CO-CH=CH-CO-O-C}_h\text{H}_{2h}\text{-Z-SO}_3\text{H}$, siendo h entre 0 y 12, siendo Z C_6H_4 o $\text{CR}'\text{R}''$, representando R' y R'', que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono,

60 $\text{X}''\text{-O-CO-CH=CH-CO-O(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1)$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo y siendo i entre 1 y 20,

65 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}'')(\text{CO-O-(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1))$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo y siendo i entre 1 y 20,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O}-(\text{CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1))$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo y siendo i entre 1 y 20, y

5 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O}-(\text{CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1))$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo y siendo i entre 1 y 20.

10 El cooligómero (O1) comprende un componente (A) que comprende al menos una unidad monomérica derivada de cloruro de vinilideno y un componente (B) que comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los grupos $-(\text{CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5, y los grupos fosfonato $-\text{PO(OH)(OR}_i)$, siendo R_i un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, con las preferencias definidas anteriormente para b y c .

15 Según una primera variante, el cooligómero (O1) es preferiblemente un cooligómero de cloruro de vinilideno, de acrilato de metilo y de ácido 2-metacriloxietilfosfónico (MAPHOS(OH)₂).

Según una segunda variante, el cooligómero (O1) es preferiblemente un cooligómero de cloruro de vinilideno, de acrilato de metilo y de acrilato de 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilo (FDA).

20 El cooligómero (O1) implicado en la composición según la invención puede obtenerse mediante cualquier procedimiento de polimerización por radicales, ya sea polimerización en masa, polimerización en disolución en un disolvente o polimerización en dispersión acuosa, para obtener la cadena de unidades monoméricas (al azar, alternante, de bloque o de gradiente) y la estructura (lineal o ramificada) deseada para el cooligómero (O1).

25 Entre los procedimientos de polimerización preferidos están los procedimientos de polimerización durante los cuales las condiciones de polimerización (elección de temperatura, naturaleza del iniciador, uso de un agente de transferencia) son tales que se obtiene la estructura deseada y los procedimientos de polimerización por radicales controlada.

30 Se prefieren particularmente los procedimientos de polimerización por radicales controlada. Entre los procedimientos de polimerización por radicales controlada, pueden mencionarse el procedimiento ATRP (polimerización por radicales por transferencia de átomos), el procedimiento RAFT (transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible), el procedimiento MADIX (diseño macromolecular por intercambio de xantanos), el procedimiento NMP (polimerización mediada por nitróxido), el procedimiento ITP (polimerización por transferencia de yodo) y el
35 procedimiento RITP (polimerización por transferencia de yodo en modo inverso). Se prefieren particularmente los procedimientos RAFT, ITP y RITP.

40 La composición de polímero según la invención comprende ventajosamente al menos el 40% en peso, y preferiblemente al menos el 50% en peso, de polímero (P1) con respecto al peso total del polímero (P1) y del cooligómero (O1).

45 La composición de polímero según la invención también puede contener aditivos que son convencionales para las composiciones de polímero, tales como colorantes, estabilizantes, adyuvantes de procesamiento, agentes antibloqueo, cargas, plastificantes o aditivos para mejorar la resistencia al fuego. La composición también puede contener polímeros tales como los polímeros mencionados como ejemplos de polímeros (P1), con preferencia por polímeros halogenados. Finalmente, la composición de polímero según la invención puede comprender o no un disolvente o agua.

50 A continuación, un objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar la composición de polímero según la invención.

A este respecto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar la composición de polímero según la invención, que comprende el mezclado del polímero (P1) y del/de los cooligómero(s) (O1) en al menos un disolvente, la dispersión del/de los cooligómero(s) (O1) en una dispersión acuosa del polímero (P1) o el mezclado
55 del polímero (P1) y del/de los cooligómero(s) (O1) mediante premezclado.

Cuando la composición de polímero según la invención se prepara mezclando el polímero (P1) y el/los cooligómero(s) (O1) en al menos un disolvente, la concentración de la disolución en el/los disolvente(s) es ventajosamente de entre 1 y 100 g.l⁻¹ y preferiblemente de entre 5 y 50 g.l⁻¹.

60 La expresión "al menos un disolvente" pretende indicar que pueden usarse uno o más disolventes.

65 Por tanto, cuando el polímero (P1) y el cooligómero (O1) no son solubles en el mismo disolvente, puede llevarse a cabo la disolución separada en un disolvente apropiado para cada uno de ellos en una primera etapa, seguido por el mezclado de las dos disoluciones.

Cuando el polímero (P1) es un polímero de cloruro de vinilideno y el cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica idéntica a la del cloruro de vinilideno, se prefieren tetrahidrofurano, tolueno, metil etil cetona, acetona y mezclas de los mismos. Cuando el cooligómero (O1) porta al menos un grupo $-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$, puede usarse trifluorotolueno como codisolvente con el fin de facilitar la disolución del cooligómero (O1).

5 Cuando la composición de polímero según la invención se prepara mezclando el polímero (P1) y el/los cooligómero(s) (O1) en al menos un disolvente, el polímero (P1) y el/los cooligómero(s) (O1) están ventajosamente en estado de polvo o líquido.

10 La etapa de mezclar el polímero (P1) y el/los cooligómero(s) (O1) en al menos un disolvente puede ir seguida o no por una etapa de eliminación del disolvente según el uso que se desee para la mezcla. Si se elimina el disolvente, esto se realiza preferiblemente mediante evaporación o mediante precipitación.

15 Cuando la composición de polímero según la invención se prepara dispersando el/los cooligómero(s) (O1) en una dispersión acuosa del polímero (P1), se usa ventajosamente una dispersión acuosa del polímero (P1) que muestra ventajosamente un tamaño de partícula de 50 a 500 nm, y preferiblemente de 80 a 200 nm. La dispersión acuosa del polímero (P1) es preferiblemente la obtenida por medio del procedimiento de polimerización en emulsión acuosa.

20 Cuando la composición de polímero según la invención se prepara dispersando el/los cooligómero(s) (O1) en una dispersión acuosa del polímero (P1), el/los cooligómero(s) (O1) puede(n) añadirse en estado de polvo o líquido o en forma de una dispersión acuosa.

25 La etapa de dispersión del polímero (P1) y del/de los cooligómero(s) (O1) puede ir seguida o no por una etapa de eliminación del agua según el uso que se desee para la dispersión. Si se elimina el agua, esto se realiza preferiblemente mediante evaporación o mediante coagulación de la dispersión, seguido por secado por filtración y secado.

30 Cuando la composición de polímero según la invención se prepara mezclando el polímero (P1) y el/los cooligómero(s) (O1) por medio de premezclado, el polímero (P1) y el/los cooligómero(s) (O1) se mezclan ventajosamente en estado de polvo o líquido mediante el procedimiento de secado sin fusión.

El premezclado puede ir seguido por extrusión con el fin de producir gránulos en particular.

35 Cuando, en el cooligómero (O1), el componente (B) comprende al menos una unidad monomérica (m2) derivada de un monómero etilénicamente insaturado (M2') que porta al menos un grupo que, tras la escisión, da como resultado el grupo de interés, concretamente un grupo fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, la escisión puede llevarse a cabo antes de, durante o posteriormente a la etapa de preparación de la composición de polímero tal como se describió anteriormente.

40 Preferiblemente, el procedimiento para preparar la composición de polímero según la invención comprende el mezclado del polímero (P1) y del/de los cooligómero(s) (O1) en al menos un disolvente.

Además, un objeto de la presente invención es el uso de la composición de polímero según la invención.

45 A este respecto, la invención se refiere al uso de la composición de polímero según la invención, para recubrir superficies de metal, polímero, papel o celofán, para producir películas finas de única capa o de múltiples capas o para producir objetos moldeados.

Como superficies de metal, pueden mencionarse acero, acero galvanizado y aluminio.

50 Como superficies de polímero, pueden mencionarse poli(tereftalato de etileno), polipropileno biorientado, poli(cloruro de vinilo), polietileno, poliamidas y EVA (copolímero de etileno y de acetato de vinilo que está parcialmente hidrolizado).

55 Un objeto de la presente invención es también un procedimiento para recubrir superficies de metal, polímero, papel o celofán por medio de la composición de polímero según la invención.

60 A este respecto, la invención se refiere a un procedimiento para recubrir superficies de metal, polímero, papel o celofán por medio de la composición de polímero según la invención, según lo cual la composición de polímero se recubre sobre dichas superficies, se colamina con dichas superficies o se coextruye con el material que forma dichas superficies.

65 Cuando la composición de polímero se recubre sobre dichas superficies, se recubre ventajosamente una disolución de dicha composición en al menos un disolvente o una dispersión acuosa de dicha composición sobre dichas superficies mediante cualquier procedimiento de recubrimiento convencional o procedimiento de recubrimiento por pulverización o mediante inmersión de la superficie en la disolución de la composición de polímero. La etapa de

recubrimiento va seguida preferiblemente por una etapa de evaporación del disolvente o del agua, de manera particularmente preferible durante una etapa de tratamiento térmico, de manera lo más particularmente preferible a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de los polímeros y verdaderamente de manera muy particularmente preferible a una temperatura superior a la temperatura de fusión de los polímeros.

5 Cuando la composición de polímero se colamina con dichas superficies, en primer lugar se extruye o se coextruye ventajosamente en forma de una película y esta película entonces se colamina con dichas superficies.

10 Cuando la composición de polímero se coextruye con el material que forma dichas superficies, dicha composición, en forma de polvo, se coextruye ventajosamente con el material que forma dichas superficies, en forma de polvo o de gránulos, para obtener dichas superficies recubiertas con la composición de polímero en forma de películas, de láminas o de placas.

15 Cuando, en el cooligómero (O1), el componente (B) comprende al menos una unidad monomérica (m2) derivada de un monómero etilénicamente insaturado (M2') que porta al menos un grupo que, tras la escisión, da como resultado el grupo fosfonato -PO(OH)(OR₁), siendo R₁ un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono, la escisión puede llevarse a cabo justo antes o durante la operación para recubrir las superficies de metal, polímero, papel o celofán con la composición de polímero.

20 Finalmente, un objeto de la invención son los artículos o partes de artículos preparados por medio de la composición de polímero según la invención.

Los artículos o partes de artículos son ventajosamente películas, láminas, placas, películas finas de única capa o de múltiples capas u objetos moldeados.

25 Las películas finas de única capa o de múltiples capas obtenidas pueden usarse, por ejemplo, en envasado.

Los objetos moldeados obtenidos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante inyección o mediante inyección-soplado.

30 La composición de polímero según la invención tiene muchas ventajas. Por tanto, la composición de polímero según la invención posibilita mejorar la adhesión de un recubrimiento de polímero a una superficie de metal, polímero, papel o celofán. Por tanto, posibilita evitar el uso de imprimador o de adhesivo entre las capas de un conjunto de múltiples capas. Finalmente, posibilita modificar las propiedades del recubrimiento que forma y mejorar las propiedades de superficie, tales como las propiedades anti-corrosión, las propiedades de barrera a los gases, las propiedades antibacterianas, la adhesión de las tintas a la superficie y la protección frente a rayos ultravioleta.

Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar la invención sin limitar, sin embargo, el alcance de la misma.

40 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se usó microscopía electrónica de barrido para visualizar la morfología del recubrimiento tras la deposición de las composiciones de polímero sobre una superficie de acero y la ubicación del fósforo. Se usó un microscopio electrónico de barrido Hitachi. Esto posibilitó realizar un análisis fino de la morfología del recubrimiento y diferenciar los elementos pesados con respecto a los elementos ligeros mediante contraste químico; siendo el aspecto de los elementos pesados de color más claro.

50 Microscopía electrónica de barrido acoplada a rayos X (SEM-EDX)

Se usó microscopía electrónica de barrido para visualizar la morfología del recubrimiento y la ubicación del fósforo. Se usó un microscopio electrónico de barrido acoplado a rayos X LEICA. Esto dio menos resolución que el microscopio SEM pero posibilitó caracterizar los elementos que constituyen el recubrimiento. Implica espectrometría usando rayos X inducidos bajo el efecto de un haz de electrones. Los espectros obtenidos posibilitaron identificar todos los elementos presentes en el recubrimiento, sometidos a la corriente de electrones. Para esto, se proyectó un haz de electrones sobre la superficie que iba a analizarse y se detectaron los fotones de rayos X emitidos. Por medio de la energía liberada por los elementos bombardeados, se obtuvo un espectro de rayos X. Pudieron llevarse a cabo dos tipos de análisis. O bien se llevó a cabo un análisis global de la imagen visualizada en la pantalla, lo que dio una idea de la composición del recubrimiento, o bien se usó una sonda que posibilitó visualizar y analizar las superficies con una exactitud de 1 μm^3 . La exactitud de la sonda posibilitó estudiar la ubicación de los diversos elementos químicos dentro de la sección del recubrimiento, visualizando con la sonda de microscopio en diversos lugares.

60 Análisis de muestra mediante SEM y SEM-EDX

Se llevaron a cabo análisis en la superficie, en la superficie de contacto y dentro de la sección del recubrimiento mediante microscopía SEM y mediante microscopía SEM-EDX. Antes de realizar cualquier análisis, se sometieron las muestras a tres metalizaciones sucesivas con carbono para los ejemplos 5-8 y a una metalización con platino para el ejemplo 10. Con el fin de llevar a cabo comparaciones de altura de pico, se usaron los mismos aumentos, el

mismo voltaje de aceleración de haz (7 KV) y el mismo número de “coincidencias” (bombardeos electrónicos).

Con el fin de poder analizar la sección del recubrimiento, se sumergió la muestra en nitrógeno líquido y se curvó el soporte de metal con el fin de producir una criofractura dentro del recubrimiento, y luego se separó este último usando un escalpelo. Inicialmente, se llevaron a cabo análisis de la superficie (vista desde arriba), seguido por análisis de la superficie de contacto (vista desde abajo), en las zonas que se habían separado. Finalmente, se caracterizó la sección por medio de visualizaciones sucesivas con la sonda de microscopio.

Ejemplo 1 (según la invención) - Preparación de un polímero de cloruro de vinilideno

Se introdujeron 1400 g de agua desmineralizada en un autoclave de 3 litros con agitación mecánica a 350 rpm. Entonces se introdujo en el autoclave una disolución de azobisisobutironitrilo (AIBN) en un agente dispersante del tipo de derivado de celulosa (metilhidroxipropilcelulosa), preparada añadiendo 1,85 g de AIBN ($1,13 \times 10^{-2}$ mol) a 192 ml de una disolución del agente dispersante a $10,4 \text{ g.l}^{-1}$. Entonces se purgó el reactor con ciclos de vacío-nitrógeno. Entonces se introdujo en el autoclave una disolución de cloruro de vinilideno (818 g, 8,44 mol) y acrilato de metilo (181 g, 2,10 mol). Se mantuvo la temperatura a 70°C durante 18 horas. Antes de abrir el reactor, se eliminaron los monómeros residuales mediante desgasificación a vacío durante una hora.

Se recuperó un polímero que luego se secó bajo un lecho fluidizado. Se caracterizó mediante una masa molar promedio en número $\bar{M}_n$ de 63.000 g.mol^{-1} y un índice de polidispersidad I_p (razón de masa molar promedio en peso con respecto a masa molar promedio en número) de 1,99. Se determinaron la masa molar promedio en número $\bar{M}_n$ y el índice de polimolecularidad I_p mediante cromatografía de exclusión estérica en muestras secas con un sistema que tenía una bomba Waters equipada con dos columnas mixtas C de 5 μm de gel PL de 300 mm (Polymer Laboratories). Se usó tetrahidrofurano (1 ml.mn^{-1}) como eluyente. Se llevaron a cabo las calibraciones usando poliestireno convencional de Polymer Laboratories.

El rendimiento de masa fue del 92%. La temperatura de transición vítrea del polímero de cloruro de vinilideno obtenido, medida en un dispositivo DSC Pyris 1 de Perkin Elmer, es de 32°C. El polímero obtenido se caracteriza por un contenido en cloruro del 80% molar (82% en peso) y un contenido en acrilato de metilo del 20% molar (18% en peso).

Ejemplo 2 (comparativo) - Preparación de un cooligómero de cloruro de vinilideno que no porta un grupo según la invención

Se llevó a cabo la copolimerización en un autoclave de acero inoxidable tipo 316 con un volumen de trabajo de 300 ml (Parr instrument) y una presión de prueba de 338 bar, es decir una presión de servicio máxima de 225 bar y una temperatura de servicio máxima de 200°C. El autoclave estaba equipado con un árbol y una hélice con 4 aspas en ángulo, arrastradas mediante agitación magnética a una velocidad variable de 0 a 1700 rpm (par motor de 180 N.cm).

Antes de introducir la mezcla de reacción, se colocó el autoclave a vacío. Se introdujo en el reactor una disolución que contenía cloruro de vinilideno (65,8 g, $6,68 \times 10^{-1}$ mol), acrilato de metilo (14,9 g, $1,67 \times 10^{-1}$ mol), AIBN (0,155 g, $8,81 \times 10^{-4}$ mol), ditiobenzoato de 1-(etoxicarbonil)et-1-ilo (1,34 g, $5,28 \times 10^{-3}$ mol) y benceno (96,9 g, 1,24 mol).

Se llevó la mezcla de reacción hasta 70°C bajo una atmósfera de nitrógeno mientras se mantenía la velocidad de agitación a 400 rpm durante 18 horas.

Se determinó la conversión global mediante gravimetría según el siguiente procedimiento. Se tomó una muestra de aproximadamente 2 g en un tubo de hemólisis antes de enfriarse usando nitrógeno líquido. Se eliminaron por evaporación el disolvente y los monómeros residuales a vacío a 35°C, tras haber añadido hidroquinona. Se calculó la conversión según la ecuación: $(m_{\text{seca}} \times 100)/(m_{\text{muestra}} \times \text{SC})$ siendo m_{seca} la masa de la muestra tras la evaporación, siendo m_{muestra} la masa de la muestra en bruto y siendo SC el contenido en sólidos teórico a una conversión del 100%. La conversión por masa de la muestra final fue del 55,6%. Se solubilizó el cooligómero obtenido en tetrahidrofurano y se precipitó dos veces en pentano con el fin de purificarlo.

La masa molar promedio en número $\bar{M}_n$, determinada mediante cromatografía de exclusión estérica tal como se explicó anteriormente, del cooligómero obtenido fue de 6800 g.mol^{-1} y el índice de polidispersidad I_p fue de 1,36. La temperatura de transición vítrea del cooligómero, determinada mediante DSC, fue de 29,5°C. El polímero obtenido se caracteriza por un contenido en cloruro de vinilideno del 80% molar (82% en peso) y un contenido en acrilato de metilo del 20% molar (18% en peso).

Ejemplo 3 (comparativo) - Preparación de un cooligómero de cloruro de vinilideno que porta funciones de -P(O)(OCH₃)₂

En el mismo autoclave que se usó en el ejemplo 2, se introdujeron en el reactor una disolución que contenía cloruro de vinilideno (21,37 g, $2,21 \times 10^{-1}$ mol), acrilato de metilo (3,51 g, $4,08 \times 10^{-2}$ mol), 2-metacriloxietilfosfonato de

dimetilo (MAPHOS(OCH₃)₂) (3 g, $1,36 \times 10^{-2}$ mol), AIBN (47,8 mg, $2,91 \times 10^{-4}$ mol), ditiobenzoato de 1-(etoxicarbonil)et-1-ilo (0,35 g, $1,39 \times 10^{-3}$ mol) y benceno (34,21 g, $4,39 \times 10^{-1}$ mol).

Se llevó la mezcla de reacción hasta 70°C mientras se mantenía la tasa de agitación a 400 rpm durante 24 horas. Se solubilizó el cooligómero obtenido en tetrahidrofurano y se precipitó dos veces en pentano con el fin de purificarlo.

La conversión global, determinada mediante gravimetría tal como se define en el ejemplo 2, fue del 32,5%.

La masa molar promedio en número $\bar{M}_n$, determinada mediante cromatografía de exclusión estérica tal como se explicó anteriormente, del cooligómero obtenido fue de 5800 g.mol⁻¹ y el índice de polidispersidad I_p fue de 1,53. La temperatura de transición vítrea del cooligómero, determinada mediante DSC, fue de 21,6°C. El cooligómero obtenido se caracteriza por un contenido en cloruro de vinilideno del 75% molar (66,6% en peso), un contenido en acrilato de metilo del 14% molar (11% en peso) y un contenido en MAPHOS(OCH₃)₂ del 11% molar (22,4% en peso).

Se confirmó la incorporación del monómero de MAPHOS(OCH₃)₂ en el cooligómero mediante un análisis de ³¹P-RMN en un dispositivo Bruker 200 MHz en D₈-tetrahidrofurano, que mostró un único pico a 29,8 ppm, un desplazamiento idéntico al de MAPHOS(OCH₃)₂, y mediante análisis elemental, que dio un porcentaje de fósforo en el cooligómero precipitado del 2,7%, para el 1,54% teórico. La presencia de una cantidad de fósforo superior al valor teórico confirma que el cooligómero obtenido es un copolímero con un gradiente de distribución de MAPHOS(OCH₃)₂.

Ejemplo 4 (según la invención) - Preparación de un cooligómero de cloruro de vinilideno que porta funciones de -P(O)(OH)₂

Se introdujo el cooligómero preparado en el ejemplo 3 (5 g, $8,58 \times 10^{-4}$ mol) en un matraz de fondo redondo con dos bocas equipado con un refrigerante y un tapón con borde lateral, y se disolvió en 25 ml de diclorometano. Tras barrer con argón durante 30 minutos, se introdujo bromotrimetilsilano (1,07 g, $6,97 \times 10^{-3}$ mol) gota a gota. Se dejó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 96 horas, con agitación magnética, bajo una atmósfera inerte. Se siguió la reacción mediante ³¹P-RMN. Este tiempo de reacción fue necesario con el fin de escindir todas las funciones de éster fosfónico distribuidas sobre la cadena de cooligómero. Cuando se completó la sililación, se eliminó por evaporación el disolvente a vacío. Posteriormente se añadieron 25 ml de metanol y se dejó la mezcla durante 2 horas con agitación. Tras la eliminación del metanol bajo un vacío fuerte, se recogió el cooligómero diácido en forma de un sólido. La temperatura de transición vítrea del cooligómero diácido es de 48°C.

Se confirmó la incorporación del monómero MAPHOS(OH)₂ en el cooligómero mediante análisis de ³¹P-RMN en un dispositivo Bruker 200 MHz en D₈-tetrahidrofurano, que mostró un único pico a 27,4 ppm, el desplazamiento químico de MAPHOS(OH)₂, y mediante análisis elemental, que dio un porcentaje de fósforo en el cooligómero precipitado del 3,1% para el 1,56% teórico. La presencia de una cantidad de fósforo superior al valor teórico confirma que el cooligómero obtenido es un copolímero de gradiente de distribución de MAPHOS(OH)₂.

Ejemplo 5 (comparativo) - Preparación de una composición de polímero que contiene un polímero de cloruro de vinilideno y un cooligómero de cloruro de vinilideno que no porta un grupo según la invención y su uso para recubrir una superficie de metal

Se preparó una composición de polímero que contenía el polímero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 1 y el cooligómero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 2, en una razón en masa de 50/50, disolviéndolos en tetrahidrofurano (concentración 2 g.l⁻¹).

Se depositó esta composición mediante recubrimiento por centrifugación sobre una superficie de acero de 1 cm². Se limpió y se desgrasó este soporte de antemano mediante el lavado sucesivo con acetona y con éter, y luego se secó cuidadosamente a vacío.

Por tanto, se depositó una gota de una disolución que contenía 2 g.l⁻¹ de la composición en tetrahidrofurano sobre la superficie que iba a recubrirse y se centrifugó la plataforma (recubrimiento por centrifugación) durante 30 segundos a 2.000 rpm. El grosor del recubrimiento fue uniforme y se determinó mediante la dilución y mediante la velocidad de rotación de la plataforma y el tiempo.

Tras la deposición, se realizó de nuevo el curado por encima de la temperatura de transición vítrea de los polímeros en un horno ventilado a 70°C durante 4 horas. La temperatura del nuevo curado se eligió intencionadamente por encima de la temperatura de transición vítrea de los polímeros con el fin de permitir la reorganización de las cadenas de polímero en el recubrimiento. Este nuevo curado también posibilitó eliminar el disolvente residual.

Los análisis de los espectros de SEM-EDX para el recubrimiento constituido por la composición según el ejemplo 5 mostraron la presencia de los tres elementos constituyentes. Por tanto, se distinguió la línea de carbono a 0,2 KeV (K_α), la línea de oxígeno a 0,05 KeV (K_α) y las 2 líneas de cloro a 2,6 (K_α) y 2,8 KeV (K_β). Se encontró la misma

composición en la superficie y la superficie de contacto del recubrimiento. Este resultado se confirmó por medio de la fotografía tomada con el microscopio SEM, representada en la figura 1 (fotografía de SEM de la sección del recubrimiento constituido por la composición de polímero según el ejemplo 5, en la que A representa la superficie de contacto, B representa la sección y C representa la superficie, a 20.000x aumentos), lo que muestra una deposición completamente uniforme. Debe observarse que el recubrimiento constituido por la composición de polímero según el ejemplo 5 mostró muy poca resistencia cuando se arrancó del soporte (por tanto, adhesión débil).

Ejemplo 6 (comparativo) - Preparación de una composición de polímero que contiene un polímero de cloruro de vinilideno y un cooligómero de cloruro de vinilideno que porta funciones de $-P(O)(COCH_3)_2$ y su uso para recubrir una superficie de metal

Se preparó una composición de polímero que contenía el polímero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 1 y el cooligómero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 3, a una razón en masa de 50/50, de la misma manera que en ejemplo 5.

Se llevó a cabo la deposición sobre una superficie de acero según el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 5.

Los análisis de SEM-EDX del recubrimiento constituido por la composición de polímero según el ejemplo 6 revelaron la presencia de la línea X de fósforo a 2 KeV (K_{α}) en la superficie y en la superficie de contacto. Con el fin de poder comparar las cantidades respectivas de fósforo presentes en diversos lugares en el recubrimiento, se superpusieron espectros de EDX, tomando un pico de referencia, o bien de oxígeno o bien de cloro. Con el fin de que esos resultados fueran cuantitativos, se llevaron a cabo los análisis a los mismos aumentos ($\times 1.000$) y en la misma intensidad (7 KeV). Los espectros de EDX mostraron una ligera migración del fósforo hacia la superficie de contacto de metal.

La fotografía tomada con el microscopio SEM, representada en la figura 2 (fotografía de SEM de la sección del recubrimiento constituido por la composición de polímero según el ejemplo 6, en la que A representa la superficie de contacto, B representa la sección y C representa la superficie, a 20.000x aumentos), mostró que el recubrimiento era uniforme. Por tanto, la incorporación del monómero de $MAPHOS(OCH_3)_2$ no alteró la morfología del depósito.

Ejemplo 7 (según la invención) - Preparación de una composición de polímero que contiene un polímero de cloruro de vinilideno y un cooligómero de cloruro de vinilideno que porta funciones de $-P(O)(OH)_2$ y su uso para recubrir una superficie de metal

Se preparó una composición de polímero que contenía el polímero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 1 y el cooligómero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 4, en una razón en masa de 50/50, de la misma manera que en el ejemplo 5.

Se llevó a cabo la deposición sobre una superficie de acero según el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 5.

Los análisis de EDX de superficie de este recubrimiento no mostraron la presencia de fósforo, siendo éste el caso en todas las zonas analizadas, con aumentos más o menos altos. Por otra parte, en los análisis en la superficie de contacto, fue posible observar la presencia de fósforo. También se observó la presencia de hierro (línea a 0,8 KeV). Esto es el resultado de la adhesión fuerte del recubrimiento al soporte, recubrimiento que fue más difícil de arrancar que en el caso de la composiciones según los ejemplos 5 y 6. Específicamente, cuando se separó la película, se arrancó una fina capa del soporte de metal.

Entonces se caracterizó la sección del recubrimiento. Fue posible observar que estaba constituida por muchos nódulos dentro de una matriz continua, tal como se representa en la figura 3, que representa, a la izquierda, una fotografía obtenida por medio del microscopio SEM-EDX en modo electrónico secundario (860x aumentos) y, a la derecha, una fotografía obtenida por medio del microscopio SEM (1300x aumentos), de la sección del recubrimiento constituido por una composición de polímero según el ejemplo 7 (A es la superficie de contacto, B es la sección y C es la superficie). El tamaño de estos nódulos no fue constante y osciló desde 6 hasta 15 μm . Visualizando con la sonda de microscopio en un nódulo, se reveló un pico intenso de fósforo en el espectro de SEM-EDX, mientras que visualizando en la matriz, este pico no se reveló, tal como se ilustra en la figura 4 que representa los espectros de SEM-EDX obtenidos usando la sonda que visualiza en la matriz (a la izquierda) o en los nódulos (a la derecha). El mapeo de la composición de fósforo de la misma zona confirmó el hecho de que el fósforo se encontraba exclusivamente en los nódulos.

Además, en la fotografía en la figura 3, a la izquierda, es posible ver una zona con un número de nódulos reducido hacia la superficie del recubrimiento que tiene 20 μm de grosor. Esto explica que los análisis de SEM-EDX de superficie no revelaron nada de fósforo en los espectros. Por otra parte, hay más nódulos (grosor de 50 μm) cerca de la superficie de contacto de metal, lo que confirma la presencia de fósforo en los espectros realizados en la superficie de contacto.

Finalmente, pudo observarse, por medio de la microscopía SEM-EDX, que en determinados lugares sobre la placa de metal, sigue habiendo una fina película de recubrimiento una vez que se ha arrancado dicho recubrimiento. Estos resultados mostraron que, cuando se arrancaba el recubrimiento, algunos nódulos permanecieron sobre la superficie de metal; esto prueba que los grupos fosfonato ácidos presentes en el cooligómero están desempeñando su papel de promotor de la adhesión.

Ejemplo 8 (según la invención) - Preparación de una composición de polímero que contiene un polímero de cloruro de vinilideno y un cooligómero de cloruro de vinilideno que porta funciones $-P(O)(OH)_2$ y su uso para recubrir una superficie de metal

Se preparó una composición de polímero que contenía el polímero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 1 y el cooligómero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 4, en una razón en masa de 90/10, de la misma manera que en el ejemplo 5.

Se llevó a cabo la deposición sobre una superficie de acero según el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 5.

Los análisis de SEM-EDX del recubrimiento constituido por la composición de polímero según el ejemplo 8 dieron resultados comparables a los obtenidos para el recubrimiento constituido por la composición según el ejemplo 7. Se detectó fósforo sólo en los espectros realizados en la superficie de contacto y en los nódulos. Además, las fotos producidas por SEM tal como se representa en la figura 5, a la izquierda a 860x aumentos y a la derecha a 1300x aumentos. (A es la superficie de contacto, B es la sección y C es la superficie), mostraron una mayor concentración de nódulos hacia la superficie de contacto de metal. También mostraron que una zona más amplia que en el caso del ejemplo 7 y que representa aproximadamente la mitad del grosor del depósito, consiste sólo en el polímero. Finalmente, la cantidad de nódulos visibles dentro del recubrimiento estuvo completamente de acuerdo con la proporción de cooligómero en la composición.

Ejemplo 9 (según la invención) - Preparación de un cooligómero de cloruro de vinilideno que porta funciones de $-(CH_2)_b-C_c-F_{2c+1}$

Se colocó una disolución de acrilato de 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilo (FDA) ($5\text{ g}, 9,65 \times 10^{-3}\text{ mol}$), AIBN ($0,0111\text{ g}, 6,75 \times 10^{-5}\text{ mol}$) y el cooligómero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 2 ($1,133\text{ g}, 1,67 \times 10^{-4}\text{ mol}$) en benceno ($24,57\text{ g}, 3,15 \times 10^{-1}\text{ mol}$) en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 50 ml. Se eliminó el oxígeno por medio de ciclos de congelación-descongelación a vacío con el fin de eliminar el aire y luego burbujeando nitrógeno. Se llevó la disolución hasta 70°C con agitación magnética durante 22 horas. El cooligómero final, consistió en 2 bloques, siendo un primer bloque un cooligómero de cloruro de vinilideno y de acrilato de metilo y siendo un segundo bloque un homooligómero de FDA, se precipitó en pentano y se secó a vacío. Se recuperaron $2,95\text{ g}$ de dicho cooligómero, es decir un rendimiento en masa del 36,3%.

El análisis elemental del cooligómero obtenido dio los siguientes porcentajes: el 30,37% de C, el 39,47% de F y el 19,53% de Cl, posibilitando calcular una composición molar del 59% de cloruro de vinilideno, el 15% de acrilato de metilo y el 26% de FDA, y una composición en masa del 28% de cloruro de vinilideno, el 6,3% de acrilato de metilo y el 65,7% de FDA. Se calculó una masa molar promedio en número de $19.800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ partiendo de la base de estos valores y suponiendo que todo el FDA está en forma de dibloque.

Además, se calculó una masa molar promedio teórica de $17.700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ partiendo de la base del rendimiento en masa.

Ejemplo 10 (según la invención) - Preparación de una composición de polímero que contiene un polímero de cloruro de vinilideno y un cooligómero de cloruro de vinilideno que porta funciones de $-(CH_2)_b-C_c-F_{2c+1}$ y su uso para recubrir una superficie de metal

Se preparó una composición de polímero que contenía el polímero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 1 y el cooligómero de cloruro de vinilideno preparado en el ejemplo 9, en una razón en masa de 80/20, disolviéndolos en tetrahidrofurano (concentración de $2\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Se depositó esta composición mediante recubrimiento sin revestimiento adicional sobre una superficie de acero de 1 cm^2 . Se limpió y se desgrasó este soporte de antemano mediante el lavado sucesivo con acetona y con éter, y luego se secó cuidadosamente a vacío.

Por tanto, se depositó una gota de una disolución que contenía $2\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de la composición en tetrahidrofurano sobre la superficie que iba a recubrirse. Entonces se extendió la gota usando una barra y se eliminó por evaporación lentamente el disolvente. Se determinó el grosor del recubrimiento en virtud del espacio entre la superficie de acero y la barra y también en virtud de la concentración de la disolución.

Tras la deposición, se realizó de nuevo el curado por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero de cloruro de vinilideno y de la del cooligómero y también por encima de la temperatura de fusión del bloque de PFBA del cooligómero (71°C) en un horno ventilado a 100°C durante 7 horas. Se eligió intencionadamente la temperatura de nuevo curado por encima de la temperatura de transición vítrea de los polímeros y la temperatura de fusión de PFBA, para permitir la reorganización de las cadenas de polímero en el recubrimiento. Este nuevo curado también posibilitó eliminar el disolvente residual.

La fotografía de SEM de la superficie del recubrimiento muestra que dicha superficie no es uniforme, sino que tiene nódulos. La fotografía de SEM de la superficie de contacto del recubrimiento indica, por su parte, que los nódulos están prácticamente ausentes de esta zona.

Finalmente, la fotografía de SEM de la sección del recubrimiento constituido por la composición de polímero según el ejemplo 10 (A representa una visualización dentro de la sección, cerca de la superficie de contacto, B representa una visualización en el corazón de la sección y C representa una visualización dentro de la sección, cerca de la superficie), a 1260x aumentos representada en la figura 6, y los análisis de SEM-EDX (figura 7) en la superficie (C), en la superficie de contacto (A) y en el corazón de la sección del recubrimiento (B), ilustran la presencia del cooligómero fluorado dentro de la sección del recubrimiento.

La figura 7 ilustra de hecho los espectros de EDX obtenidos (a la izquierda, en la superficie (C), en el centro, en el corazón de la sección (B) y, a la derecha, en la superficie de contacto (A) del recubrimiento). Puede observarse que el flúor está presente sólo en el corazón de la sección y en la superficie del recubrimiento y no en la superficie de contacto.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero, caracterizada porque comprende:

- 5 1) un polímero (P1) que comprende al menos el 50% en peso de unidades monoméricas derivadas de cloruro de vinilideno (M1), y
- 2) al menos un cooligómero (O1) que comprende al menos:
- 10 a) un componente (A) que comprende al menos una unidad monomérica idéntica a la derivada del monómero (M1) en el que se basa el polímero (P1), y
- b) un componente (B) que comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los siguientes grupos:
- 15 $-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5, y
- los grupos fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono;
- 20 en el que dicho polímero (P1) tiene una masa molar promedio en número de superior a 30.000 a inferior o igual a 2.000.000 y dicho cooligómero (O1) tiene una masa molar promedio en número de superior a 100 a inferior o igual a 30.000.
- 25 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente (B) del cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los grupos $-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5.
- 30 3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque la al menos una unidad monomérica (m2) se deriva de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los grupos $-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$, siendo b entre 1 y 11 y c superior o igual a 5 que se elige de los siguientes monómeros:
- $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$,
- 35 $CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$,
- $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_f-NR_8-SO_2-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$, siendo R_8 un átomo de hidrógeno o un radical $-CH_3$ y siendo f entre 1 y 15,
- 40 $CH_2=CH-C_6H_4-CH_2-O-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$ y
- $CH_2=CH-O-CO-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$.
- 45 4. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente (B) del cooligómero (O1) comprende al menos una unidad monomérica (m2), derivada de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los grupos fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono.
- 50 5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque la al menos una unidad monomérica (m2) se deriva de un monómero etilénicamente insaturado, que porta al menos un grupo elegido de los grupos fosfonato $-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_1 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono que se elige de los siguientes monómeros:
- $CH_2=CR_9-CO-O-(CH_2)_i-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20,
- 55 $CH_2=CR_9-CO-O-CR_{10}R_{11}-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono,
- 60 $CH_2=CR_9-CO-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo,
- $CH_2=CR_9-CO-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-CO-O-(CH_2)_2-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo,
- 65 $CH_2=CR_9-CO-O-CH_2-CH_2-NH-CO-O-(CH_2)_i-PO(OH)(OR_1)$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo i entre 1 y 20,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$, siendo R_9 un átomo de hidrógeno o un radical metilo y siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono,

5

$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-NH-CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$, siendo i entre 1 y 20,

$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$, siendo R_{10} y R_{11} , que son iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono y estando la sustitución del anillo aromático en la posición meta,

10

$\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$, siendo la sustitución del anillo aromático una mezcla de sustitución orto y para,

$\text{CH}_2=\text{CH-PO(OH)(OR}_1\text{)}$, y

15

los monómeros correspondientes que portan al menos un grupo $\text{-PO(OR}_1\text{)(OR}_2\text{)}$, representando R_1 y R_2 , que son iguales o diferentes, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 11 átomos de carbono que, tras la escisión total o parcial, da como resultado el grupo fosfonato $\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$.

20

6. Procedimiento para preparar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende el mezclado del polímero (P1) y del/de los cooligómero(s) (O1) en al menos un disolvente, la dispersión del/de los cooligómero(s) (O1) en una dispersión acuosa del polímero (P1) o el mezclado del polímero (P1) y del/de los cooligómero(s) (O1) mediante premezclado.

25

7. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para recubrir superficies de metal, polímero, papel o celofán, para producir películas finas de única capa o de múltiples capas o para producir objetos moldeados.

30

8. Procedimiento para recubrir superficies de metal, polímero, papel o celofán por medio de la composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, según el cual la composición de polímero se recubre sobre dichas superficies, se colamina con dichas superficies o se coextruye con el material que forma dichas superficies.

35

9. Artículos o partes de artículos preparados por medio de la composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

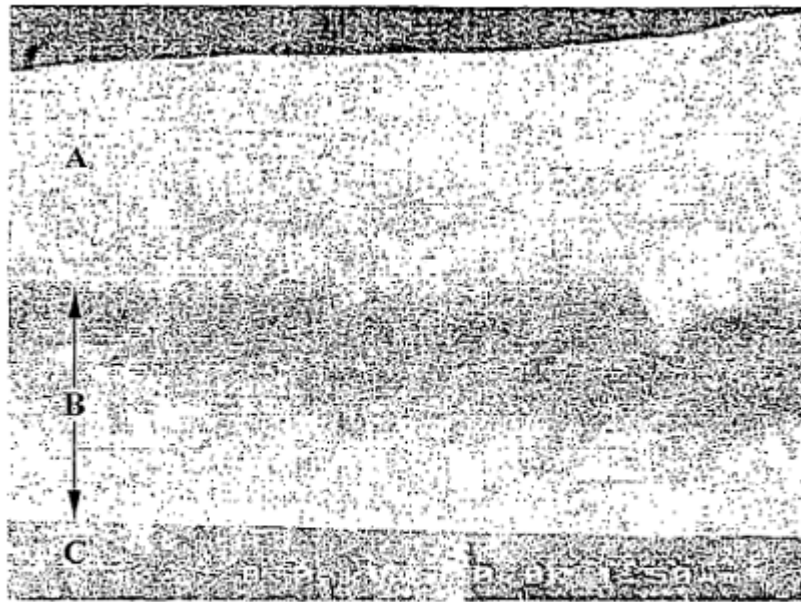


Figura 1

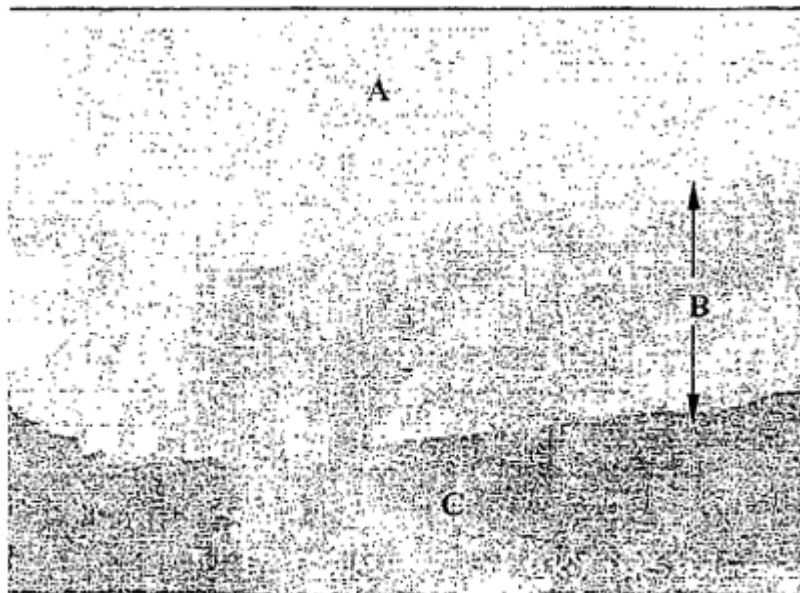


Figura 2

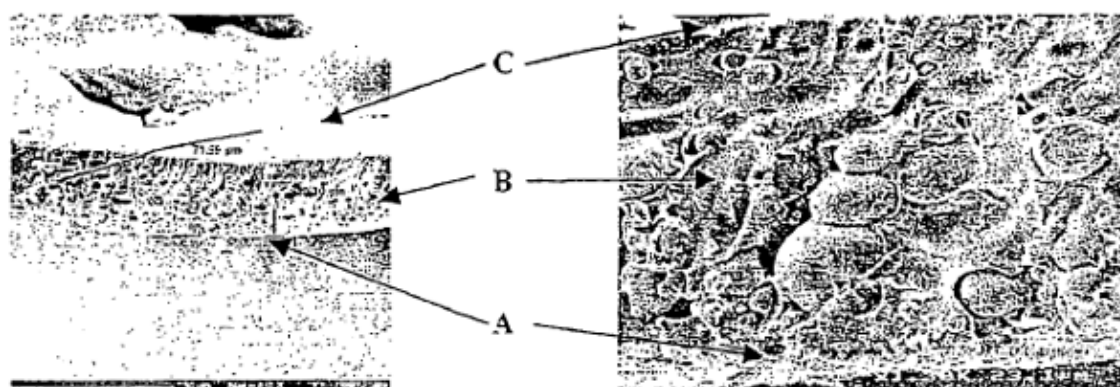


Figura 3

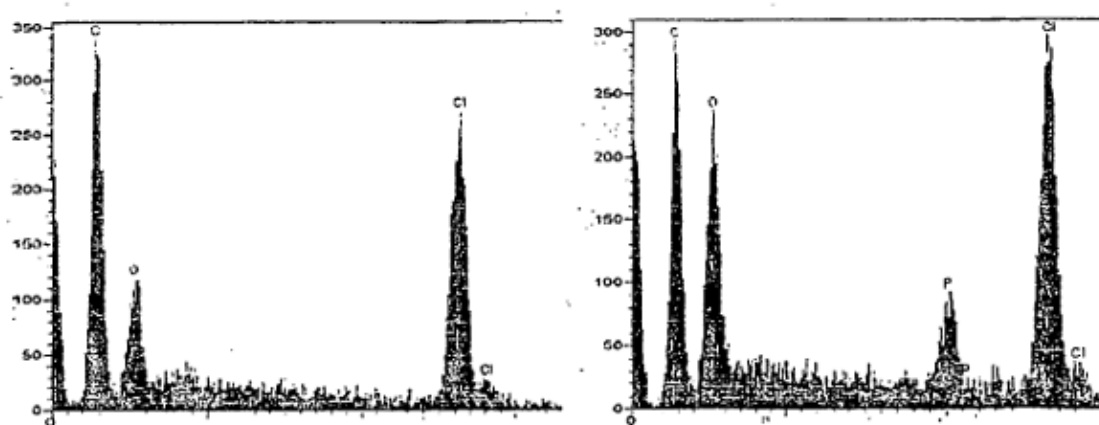


Figura 4

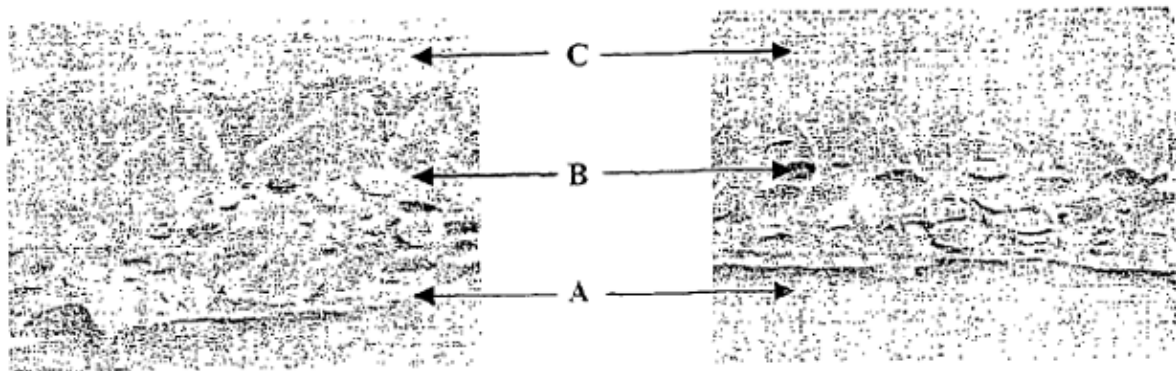


Figura 5

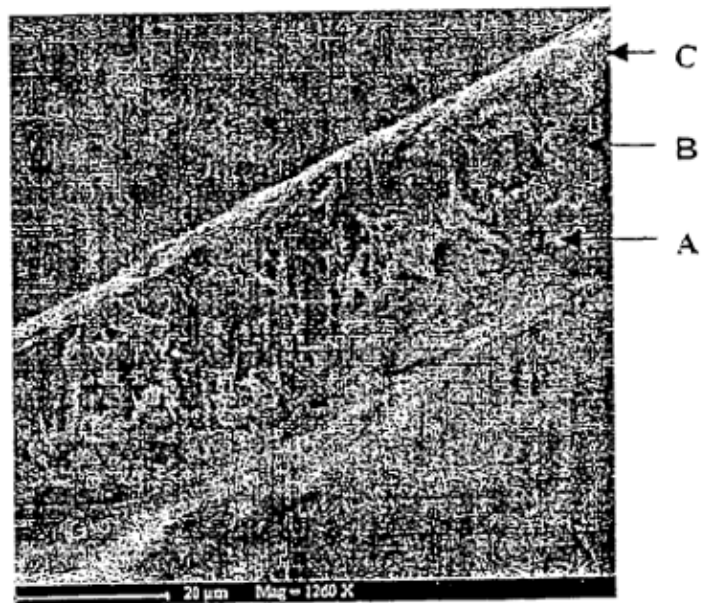


Figura 6

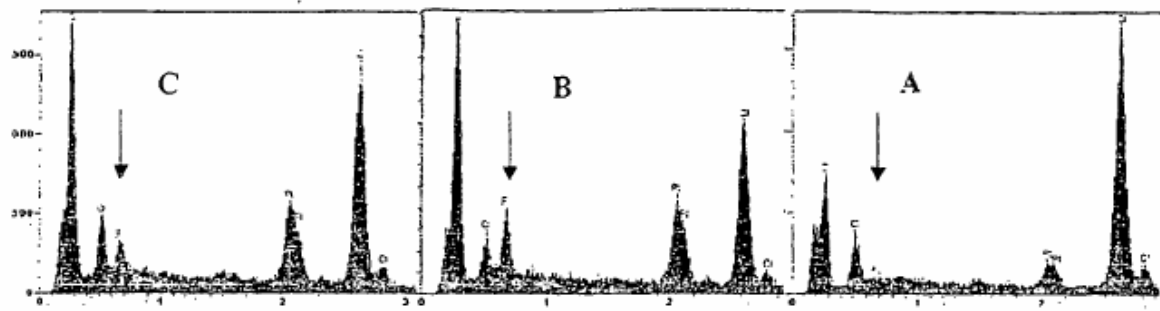


Figura 7