

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 609**

51 Int. Cl.:

**C08F 214/18** (2006.01)

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 69/54** (2006.01)

**C07C 69/653** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2011 E 11736054 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2596032**

54 Título: **Procedimiento de preparación de nuevos copolímeros con esqueleto polimérico fluorado que comprenden cadenas colgantes del tipo polioxialquileno**

30 Prioridad:

**21.07.2010 FR 1055964**

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

**04.08.2014**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GALIANO, HERVÉ;  
AMEDURI, BRUNO y  
VERGNAUD, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

ES 2 482 609 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 de preparación de nuevos copolímeros con esqueleto polimérico fluorado que comprenden cadenas colgantes del tipo polioxialquileno

5 **Campo técnico**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un copolímero que comprende al menos dos tipos de motivo de repetición: un motivo de repetición procedente de la polimerización de al menos un monómero que comprende uno o más átomos de flúor y un motivo de repetición procedente de la polimerización de al menos un monómero específico que comprende una cadena colgante del tipo polioxialquileno, a los copolímeros susceptibles de obtenerse mediante este procedimiento, a esos monómeros específicos que participan en la puesta en práctica de este procedimiento y a un procedimiento de preparación de dichos monómeros.

15 Los copolímeros en cuestión, debido a la coexistencia de estos dos tipos de motivo de repetición, permiten acceder a una sinergia de propiedades, ya sea en cuanto a la resistencia mecánica, térmica y química gracias, concretamente, al motivo de repetición que comprende uno o más átomos de flúor o en cuanto a la capacidad de establecer complejos con iones gracias, concretamente, al motivo de repetición que comprende una cadena colgante del tipo polioxialquileno, lo que permite considerar el uso de estos copolímeros en un gran panel de  
20 aplicaciones.

Por tanto, estos copolímeros pueden encontrar una aplicación en los siguientes campos:

25 - el campo de la producción de energía, en particular baterías secundarias, tales como las baterías de litio, en las que los copolímeros de la invención pueden participar en la constitución de electrolitos como electrolito en gel y/o como separador;

30 - el campo de la purificación de líquidos contaminados por iones que deben eliminarse, en el que los copolímeros pueden participar en la constitución de membranas de filtración;

- el campo de los látex acuosos, pudiendo estos látex acuosos, en particular, usarse como tensioactivos en espumas extintoras, pinturas o composiciones cosméticas;

35 - el campo biológico o biotecnológico;

- el campo de los adyuvantes compatibilizadores o emulsionantes de sistemas que comprenden (co)polímeros inmiscibles.

40 **Estado de la técnica anterior**

Tal como se mencionó anteriormente, la presencia de al menos un motivo de repetición que comprende uno o más átomos de flúor en un polímero contribuye a conferirle propiedades interesantes en cuanto a resistencia mecánica, química y térmica, mientras que la presencia de al menos un motivo de repetición que comprende grupos polioxialquileno contribuye a conferirle propiedades interesantes en cuanto a la capacidad de complejación de iones y propiedades hidrófilas.

Por tanto, resulta muy natural que la investigación se haya dirigido hacia el desarrollo de sistemas que permitan hacer que coexistan estos dos tipos de motivos, para acceder a las propiedades anteriormente mencionadas, ya sea:

50 i) en forma separada por medio de mezclas de polímeros, de los cuales al menos uno de los polímeros comprende un tipo de motivo de repetición y al menos otro polímero comprende el otro tipo de motivo de repetición con la adición eventual de un agente de compatibilización o emulsionante; o

55 ii) en forma asociada en el interior de un mismo polímero por medio de copolímeros de arquitectura particular que comprenden estos dos tipos de motivo de repetición.

60 En cuanto a i), algunos autores han diseñado de este modo mezclas que comprenden un polímero a base de motivos de repetición fluorados y un polímero que comprende motivos de repetición que comprenden un grupo polioxialquileno.

65 Es el caso de Sannier *et al.* (J. Power Sources, 158 (2006) 564-570), que han descrito mezclas de dos polímeros, respectivamente, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y poli(óxido de etileno). No obstante, debido a la incompatibilidad entre estos dos polímeros, los autores han debido añadir al sistema un agente del tipo ftalato de dibutilo.

También es el caso de Xiao *et al.* (Journal of Membrane Science, 334, (2009), 117-122), que describen membranas que comprenden PVDF en asociación con un copolímero que comprende bloques de poli(óxido de etileno) y bloques de poli(metacrilato de metilo) (simbolizado como PMMA).

5 En estos dos casos, el sistema es complejo, ya que necesita la adición de varios componentes para intentar beneficiarse a la vez de las propiedades procedentes del PVDF y de las propiedades procedentes de los motivos de óxido de etileno.

10 En cuanto a ii), se han elaborado diferentes arquitecturas de copolímeros, entre ellas copolímeros de bloques que comprenden un bloque que comprende motivos de repetición de óxido de etileno y un bloque que comprende motivos procedentes del fluoruro de vinilideno y también copolímeros de injerto que comprenden una cadena principal que comprende motivos procedentes del fluoruro de vinilideno e injertos que comprenden grupos óxido de etileno.

15 Así, Kang *et al.*, en React. Funct. Polym 47 (2001), 201-213, describen la preparación de copolímeros de injerto que comprenden una cadena principal de poli(fluoruro de vinilideno) con injertos que comprenden motivos de repetición de metacrilatos portadores de grupo poli(óxido de etileno), comprendiendo esta preparación:

20 - una etapa de ozonólisis de un poli(fluoruro de vinilideno), de manera que se crean grupos radicales libres del tipo peróxido o hidroperóxido adecuados para generar radicales libres que pueden iniciar una reacción de polimerización por radicales en presencia de monómeros;

25 - una etapa de puesta en contacto del poli(fluoruro de vinilideno) así tratado con monómeros metacrilatos portadores de grupos poli(óxido de etileno), propagándose la polimerización de estos monómeros a partir de los grupos radicales libres creados previamente, por medio de lo cual se obtienen los copolímeros de injerto anteriormente mencionados.

30 Otros autores han establecido técnicas de injerto de un poli(fluoruro de vinilideno) que implican una modificación química previa de este polímero mediante la acción de reactivos químicos.

Este es el caso de Chen *et al.*, en J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 44 (2006), 3071-3082, que describen un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

35 - una etapa de modificación química de un poli(fluoruro de vinilideno) que consiste en fijar mediante enlace covalente en dicho polímero grupos colgantes del tipo diazo-3-acidometilcianonitrilo, siendo estos grupos susceptibles de iniciar la polimerización del metacrilato de metilo;

40 - una etapa de puesta en contacto del poli(fluoruro de vinilideno) así modificado con metacrilato de metilo, por medio de lo cual se obtiene un poli(fluoruro de vinilideno) con injertos del tipo poli(metacrilato de metilo) (conocido con la abreviatura PVDF-g-PMMA); y

45 - una etapa de transesterificación de los grupos ésteres portados por los injertos del tipo poli(metacrilato de metilo) con un compuesto de poli(óxido de etileno) hidroxilado, por medio de lo cual los injertos del tipo poli(metacrilato de metilo) comprenden, tras esta etapa, grupos colgantes del tipo poli(óxido de etileno).

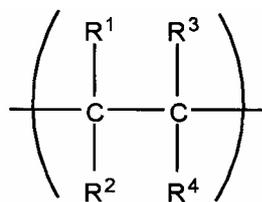
50 Por tanto, de las técnicas de preparación de copolímeros de injerto anteriormente mencionadas se desprende una complejidad bastante importante, debido a que implican varias etapas, lo que puede resultar molesto para la puesta en práctica de estas técnicas a escala industrial, concretamente por motivos de coste y de procedimientos (tales como los procedimientos que implican el uso de ozono, de rayos X o  $\gamma$  o los procedimientos de transesterificación que necesitan el uso de complejos metálicos conocidos por ser tóxicos y por respetuosos con el medio ambiente).

55 Los autores se han fijado por tanto como objetivo establecer un nuevo procedimiento de preparación de copolímeros que comprenden una cadena principal que comprende al menos un motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero que comprende uno o más átomos de flúor y al menos un motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero que comprende un grupo colgante del tipo polioxialquileo, siendo este procedimiento sencillo de poner en práctica, concretamente en cuanto al número de etapas necesarias para la preparación del copolímero y que no implica ninguna etapa de modificación química de la cadena principal, tal como es el caso de los numerosos procedimientos de preparación de la técnica anterior que implican una etapa de injerto de la cadena principal.

## 60 **Exposición de la invención**

65 Para ello, los autores de la presente invención han establecido un procedimiento que implica una etapa sencilla de copolimerización que pone en práctica concretamente un monómero específico innovador que comprende un grupo colgante del tipo polioxialquileo.

La invención se refiere por tanto a un procedimiento de preparación de un copolímero que comprende al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (I):



(I)

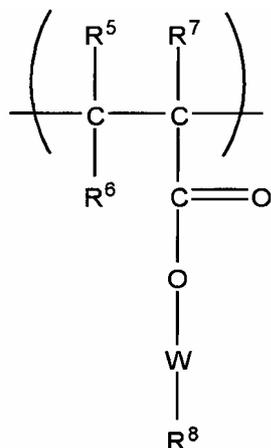
5

en la que:

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> represente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo;

10

y que comprende al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (II):



(II)

15

en la que:

- R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo perfluoroalquilo, siempre que al menos uno de los grupos R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> represente un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo,

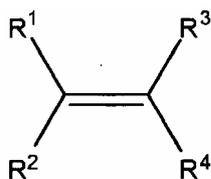
20

\* W representa un grupo polioxialquileo, y

\* R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno;

25

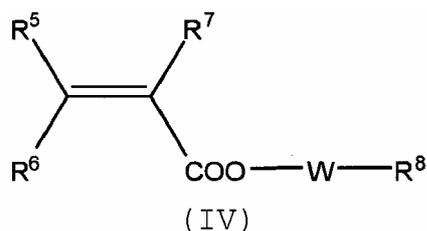
comprendiendo dicho procedimiento una etapa de copolimerización de al menos un monómero de la siguiente fórmula (III):



(III)

30

y de al menos un monómero de la siguiente fórmula (IV):



siendo los grupos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{W}$  y  $\text{R}^8$  tal como se definieron anteriormente.

5 Antes de entrar en más detalles en la descripción, se proponen las siguientes definiciones.

Por grupo alquilo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo alquilo lineal o ramificado de fórmula  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , correspondiendo  $n$  al número de átomos de carbono, pudiendo ir este número de 1 a 5, pudiendo ser un grupo de este tipo un grupo metilo.

10 Por grupo perfluoroalquilo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo alquilo en el que todos los átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula  $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , correspondiendo  $n$  al número de átomos de carbono, pudiendo ir este número de 1 a 5, pudiendo ser un grupo de este tipo un grupo de fórmula  $-\text{CF}_3$ .

15 Por grupo perfluoroalcoxilo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo  $-\text{O}$ -alquilo en el que todos los átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula  $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , correspondiendo  $n$  al número de átomos de carbono, pudiendo ir este número de 1 a 5, pudiendo ser un grupo de este tipo un grupo de fórmula  $-\text{O}-\text{CF}_3$ .

20 Por grupo polioxialquileno se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo que comprende una cadena de motivos de fórmula  $-\text{Z}-\text{O}-$ , siendo  $\text{Z}$  un grupo alquileno.

25 Se precisa que, por grupo alquileno, se entiende de manera clásica un grupo alquilo que forma un puente entre otros dos grupos, es decir en el que dos átomos de hidrógeno están sustituidos para formar dicho puente, pudiendo ser un ejemplo de grupo alquileno un grupo etileno de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

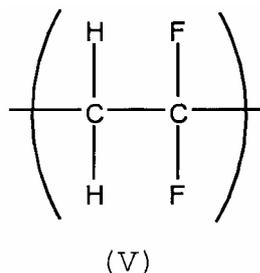
30 Un ejemplo de grupo polioxialquileno puede ser un grupo polioxietileno, a saber un grupo que comprende una cadena de motivos de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ , pudiendo tener este grupo un peso molecular que va de 130 a 2000 g/mol.

Más específicamente, un grupo polioxietileno particular puede ser un grupo  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-$ .

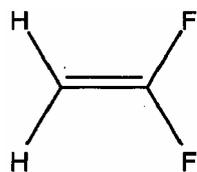
35 Gracias al descubrimiento, por parte de los autores de la invención, de un monómero específico (el monómero de fórmula (IV) definida anteriormente) adecuado para copolimerizarse con monómeros de fórmula (III) definida anteriormente y que permite una incorporación significativa de este monómero de fórmula (III) en el copolímero resultante, los autores han podido así diseñar un nuevo procedimiento de polimerización de puesta en práctica sencilla y poco costosa.

40 Según la invención, según un modo de realización particular, referente al motivo de repetición de fórmula (I) y al monómero de fórmula (III), al menos dos de los grupos  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^4$  pueden representar, ventajosamente, átomos de flúor. Según este modo de realización,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  pueden representar un átomo de hidrógeno y  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  pueden representar un átomo de flúor.

45 Así, un motivo de repetición particular que se encuentra bajo el efecto de la definición general de los motivos de repetición de fórmula (I) puede corresponder a un motivo de repetición de la siguiente fórmula (V):



50 por medio de lo cual el monómero, del que procede este motivo de repetición, responde a la siguiente fórmula (VI):



(VI)

conociéndose este monómero con el nombre de fluoruro de vinilideno.

5 Otros motivos de repetición particulares que se encuentran bajo el efecto de la definición general de los motivos de repetición de fórmula (I) pueden corresponder a los siguientes motivos particulares:

10 - un motivo de repetición para el que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^4$  son átomos de flúor y  $R^3$  es un átomo de cloro o de bromo, en cuyo caso el monómero, del que procede este motivo de repetición, es el clorotrifluoroetileno (conocido con la abreviatura CTFE) o el bromotrifluoroetileno;

15 - un motivo de repetición para el que  $R^1$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son átomos de flúor y  $R^2$  es un grupo  $-CF_3$ , en cuyo caso el monómero, del que procede este motivo de repetición, es el hexafluoropropileno (conocido con la abreviatura HFP);

- un motivo de repetición para el que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son átomos de flúor y  $R^4$  es un átomo de hidrógeno, en cuyo caso el monómero, del que procede este motivo de repetición, es el trifluoroetileno (conocido con la abreviatura TrFE);

20 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^4$  son átomos de flúor, en cuyo caso el monómero, del que procede este motivo de repetición, es el tetrafluoroetileno (conocido con la abreviatura TFE);

- un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^3$  son átomos de flúor y  $R^4$  es un grupo  $-OCF_3$ ;

25 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^3$  son átomos de hidrógeno y  $R^4$  es un átomo de flúor;

- un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^3$  son átomos de hidrógeno y  $R^4$  es un grupo  $-CF_3$ ;

- un motivo de repetición para el que  $R^1$  y  $R^3$  son átomos de flúor y  $R^2$  y  $R^4$  son átomos de cloro;

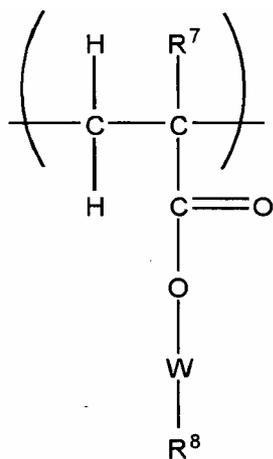
30 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  y  $R^2$  son átomos de flúor,  $R^3$  es un átomo de hidrógeno y  $R^4$  es un átomo de bromo.

35 Según la invención, con respecto al motivo de repetición de fórmula (II) y al monómero de fórmula (IV), W puede ser un grupo polioxietileno, es decir un grupo que comprende una cadena de motivo de repetición de fórmula  $-(CH_2-CH_2-O)_3-$ . A modo de ejemplo, W puede ser un grupo de fórmula  $-(CH_2-CH_2-O)_3-$ .

Ventajosamente, cuando  $R^5$  y  $R^6$  son átomos de hidrógeno,  $R^7$  es un grupo perfluoroalquilo.

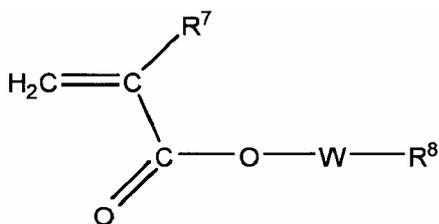
40 En particular,  $R^7$  puede representar un grupo perfluoroalquilo, tal como un grupo  $-CF_3$  y  $R^8$  un grupo alquilo, por ejemplo, del tipo metilo.

Así, un motivo particular que se encuentra bajo el efecto de definición general de los motivos de repetición de fórmula (II) puede corresponder a un motivo de repetición de la siguiente fórmula (VII):



(VII)

5 en la que  $R^7$  es un grupo perfluoroalquilo, W es un grupo polioxietileno y  $R^8$  es un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, por medio de lo cual el monómero, del que procede este motivo de repetición, responde a la siguiente fórmula (VIII):



(VIII)

10 siendo  $R^7$ ,  $R^8$  y W tal como se definieron anteriormente.

En particular,  $R^7$  puede ser un grupo  $-\text{CF}_3$  y  $R^8$  puede ser un grupo  $-\text{CH}_3$  o un átomo de hidrógeno.

Según otros modos de realización particulares:

- 15 -  $R^5$  es un átomo de flúor,  $R^6$  es un átomo de hidrógeno y  $R^7$  es un grupo  $-\text{CF}_3$ ;  
 -  $R^5$  es un átomo de flúor,  $R^6$  es un átomo de hidrógeno y  $R^7$  es un átomo de flúor; o  
 20 -  $R^5$  y  $R^6$  son átomos de flúor y  $R^7$  es un grupo  $-\text{CF}_3$ .

La etapa de polimerización se realiza ventajosamente en presencia de un iniciador de polimerización por radicales, que puede elegirse de:

- 25 \* los compuestos de peroxipivalatos, tales como peroxipivalato de terc-butilo, el peroxipivalato de t-amilo;  
 \* los compuestos de peróxidos, tales como el peróxido de di-terc-butilo, el (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y el peróxido de benzoílo;  
 30 \* los compuestos de persulfatos, tales como el persulfato de potasio, el persulfato de sodio o el persulfato de amonio;  
 \* los compuestos azoicos, tales como el azobisisobutironitrilo (conocido con la abreviatura AIBN);  
 35 \* los compuestos de carbonatos, tales como el peroxidicarbonato de bis(4-terc-butil-ciclohexilo).

La etapa de polimerización también se realiza, preferiblemente, en presencia de un disolvente orgánico, tal como un disolvente elegido de los siguientes disolventes:

- 40 - el acetonitrilo;

- un disolvente halogenado, tal como el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, el trifluorotolueno, el perfluorohexano, el perfluoroheptano, el 1,1,2-trifluorotricloroetano;

- un disolvente de cetona, tal como la ciclohexanona;

5

- un disolvente de éster, tal como el acetato de metilo;

- un disolvente de alcohol, tal como el hexafluoroisopropanol; y

10 - las mezclas de los mismos.

La etapa de polimerización también puede realizarse en presencia de un agente de transferencia de cadena, en cuyo caso podrá considerarse que esta etapa de polimerización forma parte de las técnicas de polimerización por radicales controlada, en la medida en que el agente de transferencia de cadena permitirá regular el peso molecular de las cadenas de polímeros obtenidas.

15

Más precisamente, la polimerización por radicales controlada permite reducir las reacciones de desactivación de la especie radicalaria en crecimiento, reacciones que, en la polimerización por radicales clásica (es decir, una polimerización por radicales que no hace intervenir agentes de control o contrarradicales), interrumpen el crecimiento de la cadena de polímero de manera irreversible y sin control mediante recombinación de radicales o dismutación.

20

Gracias a la acción de un agente de control del tipo agente de transferencia de cadena, este último puede bloquear, de manera transitoria y reversible, la especie radicalaria en crecimiento reaccionando con esta última para formar un grupo unido a la especie en crecimiento mediante un enlace de baja energía de disociación. Esto permite así reiniciar la polimerización y obtener así mejores tasas de conversión, un peso molecular promedio en número (o en peso) controlado y un índice de polimolecularidad más bajo que en la polimerización por radicales clásica.

25

Agentes de transferencia de cadena que pueden usarse para el procedimiento de la invención pueden ser compuestos de halogenuros de alquilo, en particular compuestos del tipo yoduro de perfluoroalquilo, tales como  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ ,  $\text{IC}_4\text{F}_8\text{I}$  o  $\text{IC}_6\text{F}_{12}\text{I}$ . Aún más, estos agentes de transferencia de cadena permiten el injerto en el extremo de la cadena de polímero de grupos perfluoroalquilo, que van a permitir determinar el peso molecular del copolímero obtenido mediante espectroscopía de flúor  $^{19}\text{F}$ -RMN.

30

Según la naturaleza del disolvente usado y de los monómeros, la polimerización puede desarrollarse según el principio de la polimerización en disolución (en el momento que al menos uno de los monómeros sea soluble en el disolvente usado), el principio de la polimerización en suspensión (en el momento que los monómeros y los copolímeros formados sean insolubles en el dispersante) o el principio de la polimerización en emulsión (lo que se traduce en la aparición de micelas que "atrapan" las moléculas de monómeros antes de la polimerización). Para la polimerización en emulsión, un iniciador de radicales libres particularmente apropiado es un compuesto de persulfato, tal como un compuesto de persulfato de sodio, de potasio o de amonio.

40

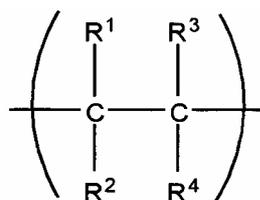
Cuando al menos uno de los monómeros se presenta en forma gaseosa (lo cual es el caso, concretamente, del fluoruro de vinilideno, del trifluoretileno, del clorotrifluoroetileno o del hexafluoropropeno), la etapa de polimerización puede realizarse en un autoclave, por ejemplo a presión, pudiendo ir la presión en el autoclave de 5 a 85 bar, preferiblemente de 10 a 55 bar, y a una temperatura que puede ir de 40 a 150°C.

45

Además del hecho de que el procedimiento de la invención es innovador, los copolímeros obtenidos mediante este procedimiento también son novedosos, debido a la incorporación en estos copolímeros de al menos un motivo de repetición procedente de la polimerización de al menos un monómero de fórmula (IV) anteriormente mencionada.

50

Por tanto, la invención se refiere, según un segundo objeto, a copolímeros que comprenden al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (I):



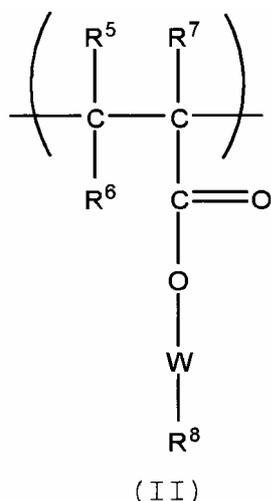
( I )

55

en la que:

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> represente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo,

5 y que comprende al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (II):



en la que:

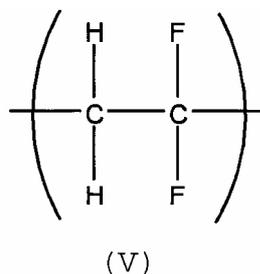
10 \* R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo perfluoroalquilo, siempre que al menos uno de los grupos R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> represente un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo;

15 \* W representa un grupo polioxialquileo; y

\* R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno.

20 Al igual que anteriormente para el procedimiento anteriormente descrito, con respecto al motivo de repetición de fórmula (I), al menos dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> pueden representar, ventajosamente, átomos de flúor. Según este modo de realización, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden representar un átomo de hidrógeno y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden representar un átomo de flúor.

25 Así, un motivo de repetición particular que se encuentra bajo el efecto de la definición general de los motivos de repetición de fórmula (I) puede corresponder a un motivo de repetición de la siguiente fórmula (V):



30 Según la invención, con respecto al motivo de repetición de fórmula (II), W puede ser un grupo polioxietileno, es decir un grupo que comprende una cadena de motivo de repetición de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, pudiendo presentar la cadena de polioxietileno un peso molecular que varía entre 130 y 2000 g.mol<sup>-1</sup>.

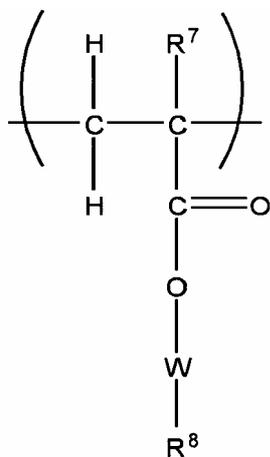
A modo de ejemplo, W puede ser un grupo de fórmula -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-.

35 Ventajosamente, cuando R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son átomos de hidrógeno, R<sup>7</sup> es un grupo perfluoroalquilo.

En particular, R<sup>7</sup> puede representar un grupo perfluoroalquilo, tal como un grupo -CF<sub>3</sub> y R<sup>8</sup> es un grupo alquilo, por ejemplo, del tipo metilo.

40 Así, un motivo de repetición particular que se encuentra bajo el efecto de la definición general de los motivos de

repetición de fórmula (II) puede corresponder a un motivo de la siguiente fórmula (VII):



(VII)

- 5 en la que  $R^7$  es un grupo perfluoroalquilo, tal como un grupo  $-\text{CF}_3$ , W es un grupo polioxietileno y  $R^8$  es un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo metilo.

Según otros modos de realización particulares:

- 10 -  $R^5$  es un átomo de flúor,  $R^6$  es un átomo de hidrógeno y  $R^7$  es un grupo  $-\text{CF}_3$ ;  
 -  $R^5$  es un átomo de flúor,  $R^6$  es un átomo de hidrógeno y  $R^7$  es un átomo de flúor; o  
 -  $R^5$  y  $R^6$  son átomos de flúor y  $R^7$  es un grupo  $-\text{CF}_3$ .

15 Otros motivos de repetición particulares que se encuentran bajo el efecto de la definición general de los motivos de repetición de fórmula (I) pueden corresponder a los siguientes motivos particulares:

- 20 - un motivo de repetición para el que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^4$  son átomos de flúor y  $R^3$  es un átomo de cloro o de bromo;  
 - un motivo de repetición para el que  $R^1$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son átomos de flúor y  $R^2$  es un grupo  $-\text{CF}_3$ ;  
 - un motivo de repetición para el que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son átomos de flúor y  $R^4$  es un átomo de hidrógeno;  
 25 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^4$  son átomos de flúor;  
 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^3$  son átomos de flúor y  $R^4$  es un grupo  $-\text{OCF}_3$ ;  
 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^3$  son átomos de hidrógeno y  $R^4$  es un átomo de flúor;  
 30 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  a  $R^3$  son átomos de hidrógeno y  $R^4$  es un grupo  $-\text{CF}_3$ ;  
 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  y  $R^3$  son átomos de flúor y  $R^2$  y  $R^4$  son átomos de cloro;  
 35 - un motivo de repetición para el que  $R^1$  y  $R^2$  son átomos de flúor,  $R^3$  es un átomo de hidrógeno y  $R^4$  es un átomo de bromo.

Los copolímeros de la invención pueden comprender del 40 al 99% en moles de motivo de repetición de fórmula (I) y del 1 al 60% en moles de motivo de repetición de fórmula (II).

- 40 El peso molecular de los copolímeros de la invención puede ir de 600 a  $350.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Los copolímeros de la invención pueden ser eventualmente copolímeros aleatorios o al azar.

- 45 Tales copolímeros presentan características de cristalinidad menores con respecto a un polímero que sólo comprende motivos de fórmula (I) tal como se definió anteriormente gracias a la presencia de motivos que comprenden una cadena colgante del tipo polioalquilenos, siendo dichas cadenas, en paralelo, adecuadas para complejar iones lo que hace que estos copolímeros sean particularmente atractivos para constituir membranas de

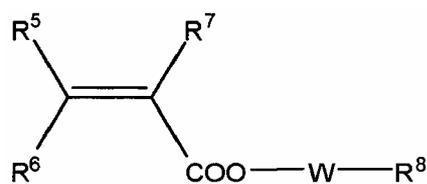
intercambio iónico, ya sea para:

- el campo de la producción de energía, en particular baterías secundarias, tales como las baterías de litio, en las que los copolímeros de la invención pueden participar en la constitución de los electrolitos como electrolito en gel y/o como separador; o

- el campo de la purificación de líquidos contaminados por iones que deben eliminarse, en el que los copolímeros pueden participar en la constitución de membranas de filtración.

También pueden considerarse otras aplicaciones de estos copolímeros tales como el campo de los adyuvantes de compatibilización o emulsionantes de mezclas de polímeros.

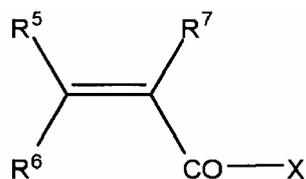
Tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento de la invención ha podido establecerse gracias al diseño de nuevos monómeros, monómeros que responden a la siguiente fórmula (IV):



(IV)

siendo los grupos  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $W$  tal como se definieron anteriormente.

Estos monómeros pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende una etapa de reacción de un monómero de la siguiente fórmula (XVII):



(XVII)

en la que  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  son tal como se definieron anteriormente y  $X$  es un átomo de halógeno, un grupo  $-OH$ , pudiendo este monómero existir en forma de sal, con un compuesto de la siguiente fórmula (XVIII):



en la que:

\*  $Z$  es un grupo adecuado para reaccionar con el grupo  $-CO-X$  del monómero definido anteriormente para formar un grupo éster;

\*  $W$  y  $R^8$  son tal como se definieron anteriormente.

En particular,  $Z$  puede ser un grupo hidroxilo  $-OH$ .

La etapa de esterificación puede realizarse en medio ácido, concretamente en presencia de un ácido mineral tal como el ácido clorhídrico, un ácido orgánico y más particularmente un ácido sulfónico, tal como el ácido metanosulfónico, el ácido paratoluenosulfónico y el ácido trifluorometanosulfónico (también conocido con el nombre de ácido trifílico).

Cuando  $X$  corresponde a  $-OH$ , la etapa de esterificación también puede realizarse en presencia de un agente de acoplamiento, tal como la diciclohexilcarbodiimida (simbolizada como DCC o DCCI), siendo un agente de acoplamiento adecuado para activar la función carboxilo de manera que se facilita la etapa de esterificación.

Ahora va a describirse la invención con referencia a los ejemplos facilitados a continuación a modo ilustrativo y no limitativo.

**Exposición detallada de modos de realización particulares**

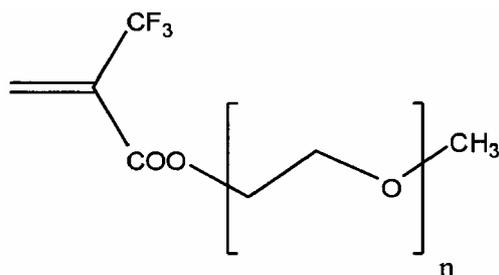
Los siguientes ejemplos ilustran diferentes modos de preparación de monómeros y de copolímeros según la invención.

5 Según los casos, los productos obtenidos pudieron caracterizarse mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de flúor  $^{19}\text{F}$  y de hidrógeno  $^1\text{H}$ . Se registraron los espectros en un espectrómetro Bruker AC 400 (400 MHz), usando acetona o cloroformo deuterado como disolvente y trimetilsilano (TMS) como referencia para los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (o  $^{19}\text{F}$ -RMN). Las constantes de acoplamiento y los desplazamientos químicos se facilitan respectivamente en Hz y ppm. Las condiciones experimentales para los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (o  $^{19}\text{F}$ -RMN) son las siguientes: ángulo de giro de  $90^\circ$  ( $30^\circ$ ), tiempo de adquisición 4,5 s (o 0,7 s), retardo de pulso 2 s (o 5 s), número de barridos 16 (o 64) y un ancho de pulso de  $5\ \mu\text{s}$  para  $^{19}\text{F}$ -RMN.

15 Según los casos, los productos obtenidos se caracterizaron mediante cromatografía de exclusión molecular (simbolizada como SEC) con ayuda de un aparato Spectra-Physics equipado con dos columnas PLgel de  $5\ \mu\text{m}$  de Polymer Laboratories y con un detector de índice de refracción Spectra Physics SP8430. Se eligieron la dimetilformamida que contenía 0,1 M de LiCl a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  o el tetrahidrofurano a temperatura ambiente como eluyentes con un flujo de  $0,8\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Los patrones son poliestirenos isomoleculares proporcionados por Polymer Laboratories.

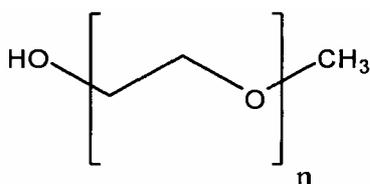
Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la síntesis de un monómero de la siguiente fórmula:



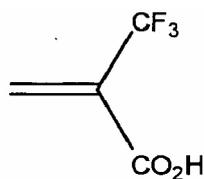
25 correspondiendo  $n$  al número de motivos de repetición tomados entre corchetes, es decir siendo  $n$  igual a 50 a partir de los siguientes reactivos principales:

30 \* el polioxitileno  $\alpha$ -hidroxilado- $\omega$ -metoxilado (simbolizado a continuación como HO-POE- $\text{CH}_3$ ) de la siguiente fórmula:



35 teniendo  $n$  el mismo significado que el facilitado anteriormente y presentando este compuesto un peso molecular de 2200 g/mol;

\* el ácido  $\alpha$ -trifluorometacrílico de la siguiente fórmula:



40 \* el ácido metanosulfónico de fórmula  $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ .

El protocolo de operación preciso es el siguiente.

45 En un aparato de Dean-Stark se mezclan 52,0 g (0,026 mol) de HO-POE- $\text{CH}_3$ , 18,16 g (0,129 mol) de ácido  $\alpha$ -

trifluorometacrílico, 0,52 g (5,4 mmol) de ácido metanosulfónico en 200 ml de tolueno. Tras 48 horas a reflujo, se enfría la mezcla de reacción en bruto y se concentra mediante evaporación del tolueno. A continuación se purifica el macromonómero  $H_2C=C(CF_3)CO_2-POE$  mediante precipitación en dietil éter.

- 5 Tras secar el producto hasta obtener un peso constante, se obtuvieron 46,4 g de polvo blanco con un rendimiento del 90%.

Se analizó el producto obtenido mediante análisis de  $^1H$ -RMN, mostrando el espectro:

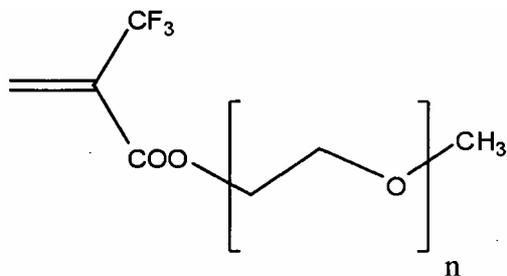
- 10 - la aparición de un triplete a aproximadamente 4,3 ppm, que puede atribuirse al grupo  $-CH_2-$  situado en la posición  $\alpha$  del oxígeno del grupo éster  $-COO-$ ;

- la presencia de dos singletes respectivamente centrados en 6,4 y 6,7 ppm, que pueden atribuirse a los protones del doble enlace.

- 15 También se analizó el producto mediante  $^{19}F$ -RMN, que muestra una señal a -65,8 ppm, siendo esta señal característica del grupo  $-CF_3$ .

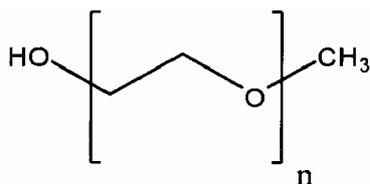
### Ejemplo 2

- 20 Este ejemplo ilustra la síntesis de un monómero de la siguiente fórmula:



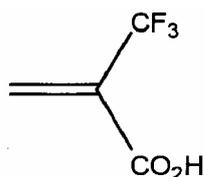
- 25 correspondiendo n al número de motivos de repetición tomados entre corchetes (es decir, 50 en este caso) a partir de los siguientes reactivos principales:

\* el polioxitileno  $\omega$ -hidroxilado (simbolizado a continuación como HO-POE-CH<sub>3</sub>) de la siguiente fórmula:

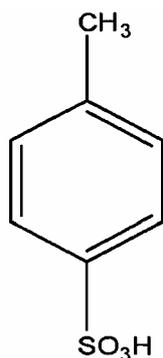


- 30 teniendo n el mismo significado que el facilitado anteriormente y presentando este compuesto un peso molecular de 2200 g/mol;

- 35 \* el ácido  $\alpha$ -trifluorometacrílico de la siguiente fórmula:



- 40 \* el ácido p-toluenosulfónico de la siguiente fórmula:



El protocolo de operación preciso es el siguiente.

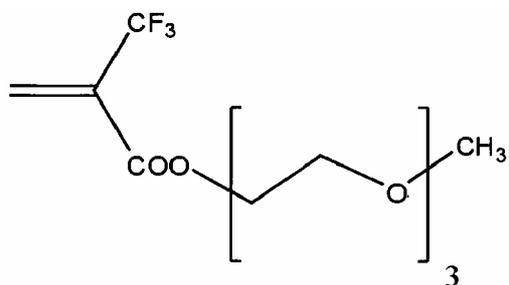
- 5 En un aparato de Dean-Stark, se mezclan 31,2 g (0,016 mol) de HO-POE-CH<sub>3</sub>, 10,9 g (0,077 mol) de ácido  $\alpha$ -trifluorometacrílico, 0,60 g (3,4 mmol) de ácido paratoluenosulfónico en 100 ml de tolueno. Tras 48 horas a reflujo, se enfría la mezcla de reacción en bruto y se concentra mediante evaporación del tolueno. A continuación se purifica el macromonómero H<sub>2</sub>C=C(CF<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>-POE mediante precipitación en dietil éter.
- 10 Tras secar el producto hasta obtener un peso constante, se obtuvieron 29,2 g de polvo blanco con un rendimiento del 73%.

Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>19</sup>F-RMN obtenidos presentan características similares a los obtenidos para el monómero del ejemplo 1.

15

### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la síntesis de un monómero de la siguiente fórmula:

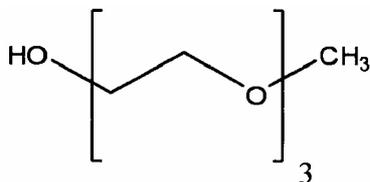


20

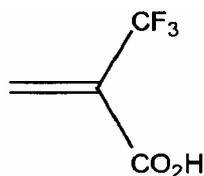
denominado  $\alpha$ -trifluorometacrilato de trioxa-3,6,9-decilo a partir de los siguientes reactivos principales:

\* el trioxa-3,6,9-decan-1-ol de la siguiente fórmula:

25



\* el ácido  $\alpha$ -trifluorometacrílico de la siguiente fórmula:



30

\* el ácido metanosulfónico de la siguiente fórmula CH<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H.

El protocolo de operación preciso es el siguiente.

En un aparato de Dean-Stark, se mezclan 10,0 g (60,9 mmol) de trioxa-3,6,9-decan-1-ol, 17,0 g (121,4 mmol) de ácido  $\alpha$ -trifluorometacrílico, 290 mg (3,02 mmol) de ácido metanosulfónico, 10 mg (4,5 mmol) de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, en 120 ml de tolueno a reflujo a 140°C durante 2 días. A continuación se enfría la mezcla de reacción en bruto y se concentra mediante evaporación a vacío del tolueno. Se elimina el exceso de ácido  $\alpha$ -trifluorometacrílico mediante sublimación.

Finalmente se obtiene el  $\alpha$ -trifluorometacrilato de trioxa-3,6,9-decilo en forma de un líquido incoloro tras destilación a presión (65°C, 40 mbar) con un rendimiento del 50% (8,8 g).

#### Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero mediante copolimerización por radicales del monómero fluoruro de vinilideno  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  con el monómero preparado en el ejemplo 1.

La copolimerización se realiza en un autoclave de Hastelloy (HC 276) equipado con un manómetro, con un disco de ruptura, con un agitador mecánico, con válvulas de introducción de gas y de desgasificación en un reactor de 100 ml.

Previamente se desgasifica el reactor seguido por tres ciclos de vacío-argón.

A continuación, se introduce en el reactor la mezcla de reacción que comprende 21,2 g (9,7 mmol) de monómero preparado según el ejemplo 1, 0,58 g (4,0 mmol) de peroxipivalato de terc-butilo y 50 ml de acetonitrilo.

Después, se pone de nuevo el reactor bajo argón, después se desgasifica antes de introducir 18 g (0,28 mol) de fluoruro de vinilideno (VDF). La razón molar inicial de VDF/monómero del ejemplo 1 es de 98/2 mol/mol. Se calienta el reactor de manera progresiva con agitación a 75°C y se mantiene a esta temperatura durante al menos 6 horas. Durante el calentamiento, la presión aumenta hasta un máximo de 28 bar, después disminuye hasta 22 bar.

A continuación se enfría el reactor, se introduce en un baño de hielo durante 40 minutos, después se desgasifica.

Tras abrir el reactor, se evapora el disolvente de la mezcla de reacción en bruto, después se precipita el copolímero en 500 ml de pentano frío con fuerte agitación, lo que conduce, tras filtración, a un polvo blanco (13,7 g) (35% de rendimiento).

Los análisis de RMN permitieron determinar que se incorporaron en el copolímero el 99,6% en moles de VDF y el 0,4% en moles de monómero del ejemplo 1.

El análisis de SEC (THF, 30°C, patrón de poliestireno) muestra una señal que corresponde a un peso molecular promedio en número de 9700 g/mol, siendo el índice de polimolecularidad de 1,83.

#### Ejemplo 5

Los aparatos usados en este ejemplo son idénticos a los usados en el ejemplo 4.

Los reactivos introducidos en el reactor son los siguientes:

- 5,08 g (2,4 mmol) del monómero preparado en el ejemplo 1;

- 0,75 g (4,8 mmol) de peróxido de t-butilo;

- 60 ml de acetonitrilo.

Tras haber puesto el reactor bajo argón seguido por una desgasificación, se añaden 18 g (0,28 mol) de fluoruro de vinilideno. La razón molar inicial de VDF/monómero del ejemplo 1 es de 98/2 mol/mol. Se calienta el reactor de manera progresiva con agitación a 140°C y se mantiene a esta temperatura durante al menos 8 horas. Durante el calentamiento, se observa una reacción exotérmica que se caracteriza, en un primer momento, por un aumento de la presión (hasta un valor máximo de 43 bar) seguido a continuación por una disminución de la presión (hasta un valor de 18 bar).

Tras la desgasificación, se expulsan 12 gramos de VDF (siendo por tanto la tasa de conversión del 33%), y tras la apertura, se purifica el producto obtenido mediante precipitación en pentano.

Los análisis de  $^1\text{H}$ -RMN permitieron determinar que se incorporaron en el copolímero el 99% en moles de VDF y el 1% en moles de monómero del ejemplo 1.

La análisis de SEC (THF, 30°C, patrón de poliestireno) muestra una señal correspondiente a un peso molecular promedio en número de 7000 g/mol, siendo el índice de polimolecularidad de 1,98.

#### Ejemplo 6

5 Este ejemplo se realizó en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano con las mismas proporciones de VDF, de monómero del ejemplo 3 y de t-BPPI que para el ejemplo 4.

10 Durante el calentamiento, se observa una reacción exotérmica que se caracteriza, en un primer momento, por un aumento de la presión (hasta un valor máximo de 12 bar) seguido a continuación por una disminución de la presión (hasta un valor de 8 bar).

15 Al final del experimento, la mezcla de reacción se presenta en forma de una espuma blanca. A continuación se elimina el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano mediante destilación, se solubiliza el residuo resultante en dimetilformamida (DMF), después se precipita en 400 ml de metanol. Se filtra el conjunto y se concentra de nuevo el filtrado para precipitarse en pentano para dar un segundo precipitado, que se aísla a continuación.

20 El análisis de <sup>1</sup>H-RMN del segundo precipitado en CDCl<sub>3</sub> muestra los picos característicos de los motivos de repetición procedentes del monómero del ejemplo 3 y de los motivos procedentes del VDF.

El análisis de SEC (THF, 30°C, patrón de poliestireno) muestra una señal correspondiente a un peso molecular promedio en número de 10100 g/mol, siendo el índice de polimolecularidad de 1,86.

#### Ejemplo 7

25 En condiciones similares a las del ejemplo 4, se introducen en el reactor de 300 ml de Hastelloy, 56,5 g (19,7 mmol) de monómero preparado en el ejemplo 3, 0,22 g (1,4 mmol) de peroxipivalato de t-butilo, 0,21 g de peróxido de t-butilo, 150 ml de agua desionizada y 5 ml de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.

30 Después, se pone de nuevo el reactor bajo argón, después se desgasifica antes de introducir 6 g (93,7 mmol) de fluoruro de vinilideno. La razón molar inicial de VDF/monómero del ejemplo 1 es de 82/18 mol/mol. Se calienta el reactor de manera progresiva con agitación a 74°C durante 3 horas en un primer momento, después a 140°C a esta temperatura durante 8 horas.

35 Durante el calentamiento, la presión aumenta hasta un máximo de 43 bar, después disminuye hasta 12 bar.

Tras la desgasificación, se expulsa 1 gramo de VDF (siendo por tanto la tasa de conversión del 78%) y tras abrir el reactor, el medio de reacción se presenta en forma de un líquido homogéneo. A continuación se liofiliza este líquido homogéneo para dar un líquido viscoso.

40 Se precipita este líquido en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano para dar 45,1 g de cera que cristaliza a 26°C (rendimiento=72%).

45 El análisis de SEC (THF, 30°C, patrón de poliestireno) muestra una señal que corresponde a un peso molecular promedio en número de 12.000 g/mol, siendo el índice de polimolecularidad de 2,05.

#### Ejemplo 8

50 En condiciones similares a las del ejemplo 4, se introducen en el autoclave, 0,62 g (1,4 mmol) de C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I, 10 g (0,0156 mol) de VDF, 17,6 g (0,0275 mol) de monómero preparado en el ejemplo 3 y 0,99 g (3,6 mmol) de persulfato de potasio. Se calienta progresivamente el reactor hasta 80°C y esto durante 10 horas. La presión máxima es de 28 bar, después disminuye hasta 9 bar. Tras enfriamiento y desgasificación, se abre el reactor y se filtra el polvo, se lava con metanol, se solubiliza en acetona y se precipita en 500 ml de pentano frío. Al final de estas operaciones se obtienen 9,2 g de polvo blanco. El rendimiento es del 33%.

55 Los análisis de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>19</sup>F-RMN permitieron determinar que se incorporaron en el copolímero el 89% en moles de VDF y el 11% en moles de monómero del ejemplo 3.

60 El análisis de SEC (THF, 30°C, patrón de poliestireno) muestra una señal correspondiente a un peso molecular promedio en número de 2500 g/mol, siendo el índice de polimolecularidad de 1,7.

#### Ejemplo 9

65 En un autoclave de 100 ml previamente puesto a vacío durante 30 minutos, se introducen 8,0 g (27,9 mmol) de monómero preparado según el ejemplo 3, 700 mg (3,02 mmol) de iniciador peroxipivalato de terc-butilo en el 70% de isododecano disueltos en 60 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 10 g (0,156 mol) de fluoruro de vinilideno.

5 La razón molar inicial de VDF/monómero del ejemplo 1 es de 85/15 mol/mol. Se calienta el reactor de manera progresiva con agitación hasta 74°C, temperatura a la cual se observa una presión de 11 bar. Se mantiene esta temperatura constante durante 17 horas, durante las cuales la presión disminuye 4 bar. Tras enfriar a temperatura ambiente, se coloca el reactor en un baño de hielo.

Tras abrir el reactor, se evapora el disolvente de la mezcla de reacción en bruto, se lleva el residuo a acetona, después se precipita en pentano frío conduciendo a un elastómero de color amarillo claro.

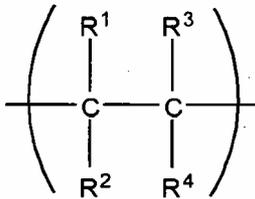
10 Tras aislamiento y secado a vacío (a 40 mbar) a 50°C durante 6 horas, se obtiene una cera amarilla con un rendimiento del 55% (10,0 g).

Los análisis de <sup>19</sup>F-RMN permitieron determinar que se incorporaron en el copolímero el 64% en moles de VDF y el 46% en moles de monómero del ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un copolímero que comprende al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (I):

5



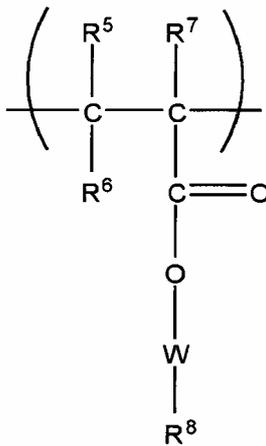
( I )

en la que:

10 - R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> represente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo;

y que comprende al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (II):

15



( II )

en la que:

20 \* R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo perfluoroalquilo, siempre que al menos uno de los grupos R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> represente un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo,

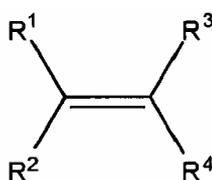
\* W representa un grupo polioxialquileno, y

25

\* R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno;

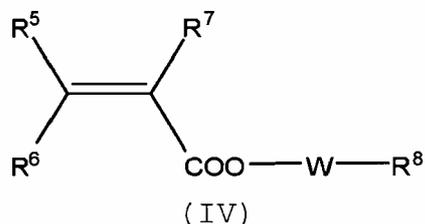
comprendiendo dicho procedimiento una etapa de copolimerización de al menos un monómero de la siguiente fórmula (III):

30



( III )

y de al menos un monómero de la siguiente fórmula (IV):



5

siendo los grupos  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{W}$  y  $\text{R}^8$  tal como se definieron anteriormente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos dos de los grupos  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^4$  representan átomos de flúor.

10

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representan un átomo de hidrógeno y  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  representan un átomo de flúor.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $\text{W}$  es un grupo polioxietileno.

15

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $\text{R}^7$  representa un grupo perfluoroalquilo y  $\text{R}^8$  representa un grupo alquilo.

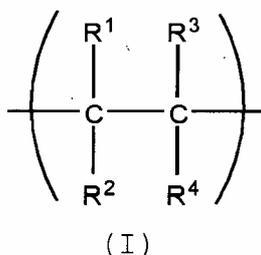
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que  $\text{R}^7$  representa un grupo  $-\text{CF}_3$ .

20

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  representan un átomo de hidrógeno.

8. Copolímero susceptible de obtenerse mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (I):

25

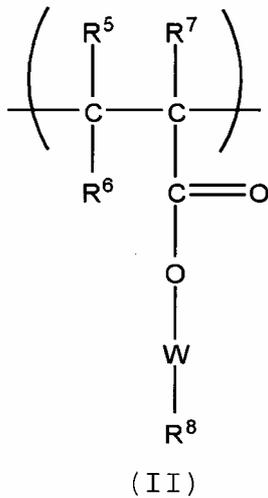


en la que:

30

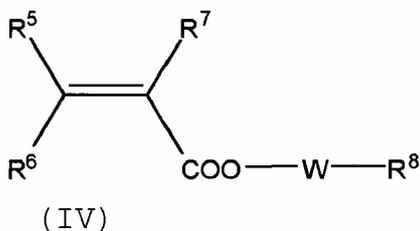
-  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^4$  represente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo;

35 y que comprende al menos un motivo de repetición que responde a la siguiente fórmula (II):



en la que:

- 5 \* R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo perfluoroalquilo, siempre que al menos uno de los grupos R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> represente un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo,
- \* W representa un grupo polioxialquileno, y
- 10 \* R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno.
9. Copolímero según la reivindicación 8, en el que al menos dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> representan átomos de flúor.
- 15 10. Copolímero según la reivindicación 8 ó 9, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un átomo de hidrógeno y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan un átomo de flúor.
11. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que W es un grupo polioxietileno.
- 20 12. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que R<sup>7</sup> representa un grupo perfluoroalquilo y R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo.
13. Copolímero según la reivindicación 12, en el que R<sup>7</sup> representa un grupo -CF<sub>3</sub>.
- 25 14. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan un átomo de hidrógeno.
15. Monómero que responde a la siguiente fórmula (IV):



30

en la que los grupos R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y W son tal como se definieron en las reivindicaciones 1 a 7.