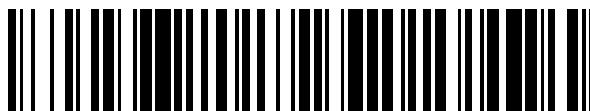


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 579**

51 Int. Cl.:

C08J 3/09 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2012 E 12731112 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2718352**

54 Título: **Disolventes de polímeros fluorados**

30 Prioridad:

06.06.2011 FR 1154907

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.07.2015

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

SCHMITT, PAUL-GUILLAUME y
VAUTHRIN, MÉLANIE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 541 579 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

Disolventes de polímeros fluorados

La presente invención se refiere al ámbito de los disolventes de polímeros fluorados, así como a la utilización de dichos polímeros fluorados disueltos para la elaboración de películas, membranas, revestimientos y otros.

- 5 Hoy en día, los polímeros fluorados se utilizan muy ampliamente por sus propiedades de resistencias mecánica y química y su resistencia al tiempo. De hecho, los polímeros se utilizan cada vez más para aplicaciones cada vez más numerosas.

Entre estas aplicaciones, las más frecuentes son aquellas en las que los polímeros fluorados se ponen en forma de películas, de membranas, de revestimientos. Como regla general, los polímeros fluorados encuentran aplicaciones
10 completamente interesantes cuando están en forma de películas, soportadas o no, de las que el grosor varía de algunas decenas de nanómetros a algunos milímetros.

De esta manera, a modo de ejemplos no limitativos, los polímeros fluorados se utilizan en las fabricaciones de películas, membranas y revestimientos, o incluso en la fabricación de baterías, tales como las baterías de tipo Li-ion.

- 15 En este tipo de aplicaciones, en primer lugar los polímeros fluorados deben ponerse en soluciones, más o menos concentradas, realizando a continuación la obtención de las películas mediante eliminación del o de los disolventes, por ejemplo mediante evaporación o mediante extracción usando un tercer disolvente, o cualquier otro método que el experto en la materia conoce.

Los polímeros fluorados, y en particular los poli(fluoruro de vinilideno), más conocidos por el nombre de PVDF, se solubilizan hoy en día normalmente en la N-metil-2-pirrolidona (NMP). Aunque esta es apropiada para la
20 conformación de los polímeros fluorados, la NMP presenta, sin embargo, numerosos inconvenientes. De hecho, la NMP es un compuesto de alto riesgo toxicológico, estando esta de aquí en adelante clasificada como reprotóxica. Por lo tanto, hay un interés por sustituir la NMP por disolventes que tengan un mejor perfil toxicológico.

El DMSO (o dimetilsulfóxido) es un disolvente conocido que permite solubilizar ciertos grados de PVDF, tales como, por ejemplo, los Kynar® y Kynar Flex® comercializados por la Compañía Arkema o incluso los Solef®, Hylar®, Halar®
25 o Hyflon® comercializados por la Compañía Solvay. La utilización de DMSO permite obtener soluciones de viscosidad comparables a las obtenidas con la NMP. Sin embargo, para permitir esta solubilización, el DMSO debe calentarse a una temperatura de aproximadamente 50 °C, incluso superior.

Además, la solución de PVDF en el DMSO preparada de esta manera no es estable en el tiempo: a menudo, se observa una gelificación o un enturbiamiento de la solución tras solamente 1 a 2 días. Por consiguiente, los usuarios
30 se ven obligados a utilizar y a aplicar rápidamente la solución, con el objeto de realizar las películas requeridas, lo que constituye un freno para la sustitución de la NMP.

La solicitud de patente europea FR 2 285 227 describe un procedimiento de ensamblaje de piezas de PVDF mediante encolado, siendo la cola una solución diluida de PVDF en un disolvente, pudiéndose elegir dicho disolvente entre dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAC), tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO),
35 ciclohexanona (CyHone), hexametilsforamida (HMPA), butirolactona, y sus mezclas. Un ejemplo muestra efectivamente que el PVDF puede solubilizarse en la DMF, pero a una temperatura de 60 °C.

La patente europea EP 0 639 106 B1 enseña la preparación de membranas utilizando unas mezclas de disolvente/codisolvente que permiten poner en solución PVDF a cualquier temperatura. Aunque se propongan numerosas mezclas posibles, se desprende claramente de esta enseñanza que únicamente las mezclas a base de
40 NMP y de DMF o de acetato de n-butilo son eficaces y son las únicas para ser ejemplificadas.

La solicitud de patente europea EP 0 223 709 A2 describe, igualmente, un procedimiento de preparación de membranas porosas mediante disolución de un polímero fluorado en un disolvente. Los disolventes adaptados para este procedimiento se eligen entre las cetonas, los éteres, las amidas y los sulfóxidos, así como sus mezclas. Se indica que el mejor disolvente es la mezcla acetona/DMF, lo que queda confirmado mediante los ejemplos que
45 únicamente ilustran esta mezcla de disolventes. Además, estos ejemplos enseñan que la disolución debe efectuarse en caliente y que la solución de polímero debe utilizarse inmediatamente.

La patente de los Estados Unidos US 5 387 378 describe, igualmente, un procedimiento de preparación de membranas a partir de polímeros fluorados que se disuelven previamente en una mezcla constituida por un disolvente de alto punto de ebullición y por un disolvente de bajo punto de ebullición. A modo de ejemplos de unas
50 mezclas de disolventes de este tipo se citan las mezclas de acetona y de otro disolvente elegido entre DMF, DMAC, DMSO y sus mezclas.

Los ejemplos de la patente de los Estados Unidos US 5 387 378 solo presentan disoluciones de polímeros fluorados en una mezcla acetona/DMAC, en la que la acetona está siempre en proporción mayoritaria con respecto a la DMAC. Además, la mezcla debe calentarse a 50 °C durante una hora antes de la formación de la película propiamente dicha.

- 5 La patente europea EP 0 574 957 B1 describe unas membranas compuestas acrilonitrilo-PVDF utilizables para operaciones de separación. Los polímeros constitutivos de las membranas pueden solubilizarse en un disolvente elegido entre NMP, DMF, DMSO, HMPA, DMAC, dioxano, y sus mezclas, eventualmente en presencia de codisolventes elegidos entre acetona, metanol, etanol, formamida, agua, metiletilcetona y otros. Los ejemplos presentados muestran únicamente unas membranas poliacrilonitrilo (PAN) y sus buenas resistencias a los ataques
- 10 de disolventes tales como NMP, DMF, DMSO, tolueno, metiletilcetona, acetona y otros.

De esta manera, entre todas las técnicas conocidas hoy en día por la técnica anterior, ninguna de ellas es satisfactoria, pues ninguna de ellas puede imponerse como una técnica en la que los sistemas disolventes de los polímeros fluorados puedan sustituir ventajosamente al disolvente de referencia que es la NMP.

- 15 De hecho, las técnicas descritas en la técnica anterior muestran que la disolución de los polímeros fluorados en el sistema disolvente debe efectuarse en caliente, es decir, a una temperatura de al menos 50 °C.

Las técnicas de la técnica anterior enseñan, igualmente, que las soluciones obtenidas deben utilizarse rápidamente tras preparación, comprendiendo de esta manera el experto en la materia que las soluciones obtenidas no son estables en el tiempo, o incluso no son estables cuando se enfrían a temperatura ambiente o incluso a la temperatura de conformación de la solución de polímeros fluorados.

- 20 Además, las técnicas de la técnica anterior no parecen tener interés por la problemática de las viscosidades de las soluciones obtenidas, lo que, no obstante, es de una gran importancia para la conformación de los polímeros fluorados y lo que es una de las razones por las que la NMP se utiliza ampliamente hoy en día. De hecho, las soluciones de polímeros fluorados en la NMP presentan viscosidades escasas, permitiendo obtener soluciones que tienen un índice elevado de polímeros y, por lo tanto, utilizar menos disolvente para la preparación de películas.

- 25 De esta manera, uno de los objetivos de la presente invención es proponer la utilización de un sistema disolvente para la solubilización de polímeros fluorados que no presenta los inconvenientes anteriormente citados y encontrados en la técnica anterior.

- Más específicamente, un primer objetivo de la presente invención es proponer la utilización de un sistema disolvente para la solubilización de polímeros fluorados que es menos tóxico que la NMP, en particular escasamente tóxico,
- 30 incluso no tóxico.

Otro objetivo es proponer la utilización de un sistema disolvente para la solubilización de polímeros fluorados que no requiere calentar la solución, o por lo menos calentar a una temperatura de aproximadamente, incluso inferior a, 50 °C, y preferentemente que permite la solubilización a temperatura ambiente de dichos polímeros fluorados.

- 35 Otro objetivo más es proponer la utilización de un sistema disolvente para la solubilización de polímeros fluorados que lleva a soluciones estables en el tiempo, es decir, unas soluciones de las que la estabilidad en el tiempo es similar a la obtenida con soluciones en la NMP, y de manera general más estable que con los disolventes conocidos por la técnica anterior, tal como la NMP, el DMSO, las cetonas, la DMAC y otros.

- Otro objetivo más es proponer la utilización de un sistema disolvente para la solubilización de polímeros fluorados que lleva a soluciones de polímeros de las que la viscosidad es similar a la viscosidad de soluciones de polímeros fluorados en la NMP, y en general de las que la viscosidad es esencialmente más escasa que la viscosidad de las soluciones obtenidas con los disolventes utilizados en las técnicas de la técnica anterior.
- 40

Ahora, se ha descubierto que los objetivos anteriormente citados pueden alcanzarse, en su integridad o al menos en parte, gracias a la utilización de un sistema disolvente según la presente invención. Otros objetivos más que pueden alcanzarse gracias a los objetos de la presente invención se mostrarán en la descripción que sigue.

- 45 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a la utilización, para la solubilización de polímeros fluorados, de un sistema disolvente a base de DMSO que permite solubilizar polímeros fluorados sin tener que calentar a alta temperatura, obtener soluciones de las que las viscosidades son más escasas que las obtenidas con el DMSO solo, obtener soluciones de polímeros fluorados mucho más estables en el tiempo que con el DMSO y comparables a la NMP. Otra ventaja de la utilización del sistema disolvente según la invención es que esta confiere a las soluciones de polímeros fluorados un punto de cristalización más escaso que el del DMSO puro, es decir,
- 50 inferior a aproximadamente 18 °C.

Más precisamente, la presente invención se refiere a la utilización de al menos un sistema disolvente para la solubilización de polímeros fluorados, en particular el poli(fluoruro de vinilideno), comprendiendo dicho sistema disolvente:

- de un 50 % a un 99,9 % en peso de una composición (A) que comprende dimetilsulfóxido (DMSO), y
- de un 0,1 % a un 50 % en peso de una composición (B) que comprende al menos una cetona.

De hecho, se ha descubierto de manera sorprendente, que la utilización de un sistema disolvente según la invención a base de DMSO, aunque comprenda una cantidad inferior o igual a un 50 % en peso de cetona(s), permite la obtención de soluciones de polímeros fluorados estables en el tiempo y de las que la viscosidad es completamente comparable a los valores de viscosidad de las soluciones de polímeros fluorados en los disolventes conocidos por la técnica anterior, en particular soluciones en la NMP.

De esta manera, los polímeros fluorados (o resinas fluoradas) que pueden ponerse en solución en el sistema disolvente utilizado según la presente invención pueden ser de cualquier tipo que el experto en la materia conoce y en particular los homopolímeros y copolímeros fluorados y/o clorofluorados, tales como, por ejemplo, los comercializados por la compañía Arkema con las denominaciones Kynar® y Kynar Flex®, por ejemplo el Kynar® 761, los comercializados por la compañías Solvay con la denominación Solexis® (homo- y copolímeros obtenidos mediante polimerización en suspensión), con la denominación Solef®, tales como, por ejemplo, los homopolímeros 1010, 1012, 1013, 1015, 6008, 6010, 6012, 6013, 6020, y 5130, los copolímeros PVDF-HFP 11008, 11010, 21508, y 21216, los copolímeros PVDF-CTFE 31008, 31508, 32008, con la denominación Hylar® (homo- y copolímeros mediante polimerización en emulsión, Hylar® 461), los copolímeros ECTFE (etileno/clorotrifluoroetileno) comercializados con la denominación Halar®, así como los perfluoro-ionómeros Hyflon® E79, E87 y D83, y otros, por citar solamente algunos de ellos, de manera no limitativa.

El sistema disolvente utilizado según la presente invención se adapta particularmente bien a la disolución de las resinas fluoradas que comprende al menos un homopolímero y/o copolímero de poli(fluoruro de vinilideno), apuntado como PVDF en adelante.

El sistema disolvente utilizado según la presente invención comprende una cantidad superior o igual a un 50 % en peso de una composición (A) a base de DMSO. Según un modo de realización, la composición (A) comprende el DMSO solo. Por DMSO solo, o más sencillamente DMSO, se entiende una composición (A) que comprende más de un 80 % en peso, preferentemente más de un 90 % en peso, más preferentemente más de un 95 % en peso de DMSO, pudiendo estar constituido el resto por impurezas inherentes a la fabricación del DMSO, tras purificación eventual (como se describe en los documentos WO 1997/019047, EP 0 878 454, EP 0 878 466), y/o por agentes odorantes (como se describe en el documento WO 2011/012820), y/o cualesquiera otros aditivos que el experto en la materia conoce, tales como, por ejemplo y de modo no limitativo, elegidos entre estabilizantes, colorantes, agentes anti UV, conservantes, biocidas y otros.

Según otro modo de realización, la composición (A) puede comprender, además del DMSO, uno u otros varios disolventes del polímero fluorado, diferentes de una cetona. Ventajosamente, el o los otros disolventes de la composición (A) se añaden con la finalidad de bajar el punto de cristalización del DMSO. Unos disolventes de este tipo pueden elegirse entre los que conoce el experto en la materia, y en particular entre los ésteres, los diésteres, y de manera completamente preferente entre los carbonato de propileno, carbonato de dietilo, succinato de dimetilo, adipato de dimetilo, glutarato de dimetilo, y sus mezclas, conociéndose más estos diésteres con el término genérico de DBE ("DiBasic Esters" en lengua inglesa). Rhodia comercializa algunos de estos DBE, concretamente el glutarato de dimetilo con la denominación comercial Rhodiasolv Iris®. Dupont/Invista comercializa, igualmente, unos DBE con composiciones variables de succinato de dimetilo, adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo con las denominaciones DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9.

La cantidad de disolvente(s) presente(s) en la composición (A) con el DMSO está comprendida, en general, entre un 0 % y un 50 % en peso, preferentemente entre un 0 % y un 40 % en peso, más preferentemente entre un 0 % y un 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición (A), estando constituido el resto hasta un 100 % por DMSO solo o en asociación con las impurezas, agentes odorantes, y/u otros aditivos descritos anteriormente.

La composición (B) comprende, por su parte, al menos una cetona, que puede ser de cualquier tipo que el experto en la materia conoce, preferentemente al menos una cetona alifática, cicloalifática, o aromática, así como las mezclas de dos o varias de estas cetonas. Preferentemente, las cetonas comprendidas en la composición (B) se eligen entre las cetonas alifáticas y/o cicloalifáticas, lineales o ramificadas, y por ejemplo, de modo no limitativo, las cetonas se eligen entre la dimetilcetona (o acetona), la dietilcetona, la metiletilcetona, la metil-iso-butilcetona, la ciclohexanona eventualmente sustituida, por ejemplo, la trimetilciclohexanona (TMCHONE), la ciclopentanona, y otras, así como las mezclas de dos o varias de estas cetonas en cualquier proporción.

De manera muy sorprendente, la adición de al menos una cetona al DMSO permite observar resultados no lineales,

es decir, mejores que los observados durante la disolución de polímeros fluorados en el DMSO únicamente o en una cetona sola, entendiéndose dichos resultados en cuanto a viscosidad y a estabilidad en el tiempo.

5 En un modo de realización de la invención, se prefiere una cetona o una mezcla de cetonas, que tenga un punto de ebullición próximo al del DMSO, más precisamente próximo al de la composición (A), o incluso una cetona o una mezcla de cetonas que forme un azeótropo con el DMSO o con la composición (A). En este modo de realización preferente, la eliminación del sistema disolvente del polímero fluorado en el que se disuelve se facilitará, pudiendo eliminarse de esta manera la composición (A) y la composición (B) simultáneamente mediante calentamiento, evaporación y otro.

10 Otra ventaja relacionada con los puntos de ebullición vecinos o idénticos de la composición (A) y de la composición (B) o incluso relacionada con la formación de un azeótropo entre la composición (A) y la composición (B) es su facilidad de purificación y reciclaje.

15 La acetona, la ciclohexanona y la trimetilciclohexanona se adaptan y son eficaces particularmente como composición (B) en el sistema disolvente de la presente invención y confieren a las soluciones de polímeros fluorados una excelente estabilidad en el almacenaje, que va hasta 2, 3, incluso varias semanas. Además, la trimetilciclohexanona posee un punto de ebullición muy próximo al del DMSO.

20 En el sistema disolvente utilizado según la presente invención, la composición (B) representa de un 0,1 % a un 50 % en peso del peso total del sistema disolvente, estando representado el resto hasta un 100 % por la composición (A) definida anteriormente. Preferentemente, la composición (B) representa de un 0,1 % a un 25 % en peso, más preferentemente de un 0,1 % a un 20 % en peso, de manera completamente preferente, de un 0,1 % a un 15 % en peso del peso total del sistema disolvente según la presente invención.

Según un modo de realización preferente de la presente invención, el sistema disolvente de polímeros fluorados utilizado comprende:

- de un 70 % a un 95 % en peso de DMSO, por ejemplo aproximadamente un 75 % en peso, y
- de un 5 % a un 30 % en peso de al menos una cetona elegida entre la ciclohexanona, la trimetilciclohexanona, y sus mezclas en cualquier proporción, por ejemplo aproximadamente un 25 % en peso.

Según otro modo de realización preferente, el sistema disolvente de polímeros fluorados utilizado según la invención comprende:

- de un 85 % a un 99 % en peso de DMSO, por ejemplo aproximadamente un 95 % en peso, y
- de un 1 % a un 15 % en peso de acetona, por ejemplo aproximadamente un 5 % en peso.

30 Según otro modo más de realización preferente, el sistema disolvente de polímeros fluorados utilizado según la presente invención comprende:

- de un 85 % a un 99 % en peso, preferentemente aproximadamente un 95 % en peso, de una mezcla de un 50 % en peso de DMSO con un 50 % en peso de DBE, preferentemente el glutarato de dimetilo, y
- de un 1 % a un 15 % en peso de acetona, preferentemente aproximadamente un 5 % en peso.

35 Según otro modo más de realización preferente de la presente invención, el sistema disolvente de polímeros fluorados utilizado comprende:

- de un 70 % a un 95 % en peso, por ejemplo aproximadamente un 75 % en peso, de una mezcla de un 50 % en peso de DMSO con un 50 % en peso de DBE, preferentemente el glutarato de dimetilo, y
- de un 5 % a un 30 % en peso de al menos una cetona elegida entre la ciclohexanona, la trimetilciclohexanona, y sus mezclas en cualquier proporción, preferentemente aproximadamente un 25 % en peso.

45 Los sistemas disolventes utilizados según la presente invención tales como acaban de definirse presentan, además, la ventaja de poder solubilizar los polímeros fluorados, en particular los poli(fluoruro de vinilideno) a una temperatura menos elevada que la requerida cuando la solubilización se efectúa en el DMSO únicamente, pudiendo incluso efectuarse esta solubilización en ciertos casos, según la naturaleza del polímero fluorado y la naturaleza del sistema disolvente, a temperatura ambiente.

Otra ventaja más reside en el hecho de que el sistema disolvente utilizado según la invención confiere a las soluciones de polímeros fluorados una viscosidad relativamente escasa, es decir, más escasa que la observada cuando el único disolvente es el DMSO. Gracias a esta ventaja, es posible solubilizar índices de polímeros fluorados más elevados que con la NMP sola o el DMSO solo, o incluso solubilizar polímeros fluorados de masa molar más

elevada.

Según otro aspecto más, la presente invención se refiere al procedimiento de solubilización de polímero fluorado, en particular de PVDF, que comprende al menos la etapa de puesta en contacto de dicho polímero fluorado con al menos un sistema disolvente tal como se ha definido anteriormente.

5 Esta puesta en contacto se efectúa preferentemente con agitación, a temperatura ambiente o a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 80 °C, preferentemente entre la temperatura ambiente y 60 °C, más preferentemente entre la temperatura ambiente y 50 °C. Le polímero fluorado puede ponerse en contacto con al menos un sistema disolvente según la invención en cualquier forma, pero por razones de rapidez de la disolución, se prefiere que dicho polímero fluorado esté en forma de polvo.

10 El sistema disolvente utilizado según la presente invención se adapta completamente para la solubilización de polímeros fluorados, en particular los PVDF. En otras palabras, la utilización del sistema disolvente de la invención permite la obtención de soluciones de polímeros fluorados que son límpidas y estables en el tiempo.

La cantidad de polímero(s) fluorado(s) que puede disolverse en el sistema disolvente utilizado según la invención varía en grandes proporciones, según la naturaleza del polímero y la naturaleza del sistema disolvente, y está
15 comprendida en general entre un 1 % y un 50 % en peso, preferentemente entre un 1 % y un 40 % en peso, más preferentemente entre un 1 % y un 25 % en peso, por ejemplo aproximadamente un 10 % en peso, de polímero fluorado con respecto al peso total de solución final polímero fluorado + sistema disolvente.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una solución que comprende:

- de un 1 % a un 50 % en peso, preferentemente de un 1 % a un 40 % en peso, más preferentemente de un 1 % a un 25 % en peso, por ejemplo aproximadamente un 10 % en peso de al menos un polímero fluorado, preferentemente al menos un PVDF, y
- de un 50 % a un 99 % en peso, preferentemente de un 60 % a un 99 % en peso, más preferentemente de un 75 % a un 99 % en peso, por ejemplo aproximadamente un 90 % en peso de al menos un sistema disolvente tal como se ha definido anteriormente.

25 Como se ha indicado más arriba, las resinas fluoradas, y en particular los PVDF, se conocen bien hoy en día por su excelente resistencia química, sus propiedades mecánicas reseñables y su excelente estabilidad en el tiempo. Todas estas cualidades hacen de ellas materiales de elección para sus utilizaciones como membranas para el filtrado y el ultrafiltrado, la fabricación de baterías, por citar solo algunas de sus aplicaciones.

30 Las resinas fluoradas, y en particular los PVDF, debido a su solubilidad en el sistema disolvente utilizado según la presente invención, pueden de esta manera conformarse cómodamente mediante moldeo en medio disolvente según el procedimiento de inversión de fase ("solvent casting" en lengua inglesa), o incluso prepararse en forma de láminas, de fibras, de fibras huecas, de tubos, y otros.

La invención se refiere, igualmente, a la utilización del sistema disolvente de polímero fluorado tal como se ha definido anteriormente, o una solución de polímero fluorado en el sistema disolvente tal como se ha definido
35 anteriormente para la fabricación de películas, membranas y revestimientos.

Los ámbitos de aplicación comprenden el tratamiento del agua potable y de las aguas residuales, el filtrado de la sangre y de las proteínas, la preparación de agua de muy alta pureza, el diagnóstico médico, y los filtrados que intervienen en los procedimientos químicos, concretamente cuando se requiere una resistencia química excepcional.

Además, ciertas resinas PVDF, como por ejemplo las resinas Kynar[®], están autorizadas para el contacto alimentario, lo que hace de ellas un material de elección en el ámbito del filtrado en la industria agroalimentaria y de la bebida.
40 Las membranas PVDF, en particular Kynar[®], de alta densidad pueden utilizarse para la separación de disolventes mediante "pervaporación". Las membranas PVDF, en particular Kynar[®], microporosas pueden utilizarse como material sustrato para la elaboración de membranas de polímero compuesto.

Las membranas PVDF, en particular Kynar[®] y Kynar Flex[®], se conocen igualmente por su utilización para la
45 fabricación de baterías con fuerte densidad de carga. El sistema disolvente de la presente invención permite, de esta manera, concretamente la puesta en solución de resinas fluoradas, en particular PVDF, y concretamente resinas Kynar[®] y Kynar Flex[®], para la fabricación de baterías de tipo Li-ion/polímero y litio con electrolito líquido, pudiendo evaporarse el sistema disolvente mediante cualquier sistema que el experto en la materia conoce, por ejemplo mediante calentamiento.

50 Para la preparación de baterías, el sistema disolvente utilizado según la invención puede comprender, además de la o las resinas fluoradas, cualquier tipo de aditivos y cargas empleadas habitualmente para la síntesis de dichas

baterías, y concretamente carbono, ya sea en forma de carbón, carbón activo, o incluso en forma de nanotubos de carbono (NTC).

La presente invención se ilustra ahora por medio de los ejemplos que siguen y que no limitan en ningún caso el alcance de la protección tal como se ha solicitado en las reivindicaciones adjuntas.

5 Ejemplo 1

Se han realizado pruebas de solubilización de PVDF Kynar® 761 de la compañía Arkema con NMP, DMSO, una mezcla DMSO/TMCHONE (70 %/30 % en peso), una mezcla DMSO/TMCHONE (50 %/50 % en peso), una mezcla DMSO/TMCHONE (30 %/70 % en peso) y en la TMCHONE sola.

10 Se introduce un 10 % en peso de Kynar® 761 en el disolvente que se va a someter a ensayo. La mezcla se calienta a 50 °C con ligera agitación.

Tras algunos minutos, el Kynar® 761 se ha disuelto completamente, salvo en el caso de la mezcla DMSO/TMCHONE a un 30 %/70 % en peso, y se obtiene una solución transparente para todos estos disolventes. Se deja revenir las soluciones a temperatura ambiente.

15 Las viscosidades de las soluciones de Kynar® 761 disueltas se caracterizan entonces a 30 °C en un viscosímetro Brookfield plano-cono. Los resultados observados se recogen en la Tabla 1 siguiente:

-- Tabla 1 --

Índice de Kynar® 761	Disolvente utilizado	Viscosidad (Cp)
10 % en peso	NMP	250
10 % en peso	DMSO	323
10 % en peso	DMSO/TMCHONE (70 %/30 % en peso)	260
10 % en peso	DMSO/TMCHONE (50 %/50 % en peso)	230
10 % en peso	DMSO/TMCHONE (30 %/70 % en peso)	No soluble
10 % en peso	TMCHONE	No soluble

20 Se señala que la adición de cetona en el DMSO, en cantidad inferior o igual a un 50 % en peso, incluso igual a la del DMSO, no perjudica la solubilidad del polímero fluorado, y, al contrario, favorece una disminución de la viscosidad, con respecto a una solubilización en el DMSO solo. En cambio, una cantidad más importante de cetona impide la solubilización del polímero fluorado.

Ejemplo 2

Las 4 soluciones del ejemplo 1 que han permitido solubilizar el Kynar® 761 se dejan a temperatura ambiente para estudiar su estabilidad en el tiempo.

25 Tras 7 días, se realiza el análisis visual de las soluciones y los resultados se presentan en la Tabla 2 siguiente:

-- Tabla 2 --

Índice de Kynar® 761	Disolvente utilizado	Aspecto tras 7 días
10 % en peso	NMP	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO	Solución viscosa líquida pero muy enturbada
10 % en peso	DMSO/TMCHONE (70 %/30 % en peso)	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO/TMCHONE (50 %/50 % en peso)	Solución sólida gelificada completamente turbia

Con el tiempo, las soluciones inestables evolucionan y pasan del estado líquido transparente al estado líquido

enturbado, a continuación al estado de gel sólido y turbio. Únicamente la composición de disolventes según la presente invención presenta características similares a la NMP en lo que se refiere a la solubilización de polímeros fluorados.

- 5 En particular, una composición que comprende DMSO y la TMCHONE, en las proporciones 70 %/30 % en peso permite, por lo tanto, obtener una solución de Kynar[®] 761 a un 10 % estable en el tiempo, contrariamente a una solución de DMSO puro o una solución DMSO/TMCHONE con un índice de TMCHONE superior a un 50 % en peso.

Ejemplo 3

De manera similar, se realizan pruebas de solubilización de Kynar[®] 761 con una mezcla DMSO/TM-CHONE (80 %/20 % en peso).

- 10 Se introduce un 10 % en peso de Kynar[®] 761 en el disolvente que se va a someter a ensayo. La mezcla se calienta a 50 °C con ligera agitación.

Tras algunos minutos, el Kynar[®] 761 se ha disuelto completamente. Se deja revenir la solución a temperatura ambiente, a continuación se la deja a temperatura ambiente para estudiar su estabilidad en el tiempo.

Tras 21 días, se realiza el análisis visual de la solución y la solución sigue líquida y transparente.

15 Ejemplo 4

De manera similar, se realizan pruebas de solubilización de Kynar[®] 761 con NMP, DMSO, una mezcla DMSO/ciclohexanona (80 %/20 % en peso), una mezcla DMSO/ciclohexanona (50 %/50 % en peso), una mezcla DMSO/ciclohexanona (30 %/70 % en peso), y ciclohexanona sola.

- 20 Se introduce un 10 % en peso de Kynar[®] 761 en el disolvente que se va a someter a ensayo. La mezcla se calienta a 50 °C con ligera agitación. Tras algunos minutos, el Kynar[®] 761 se ha disuelto completamente, salvo en el caso de la mezcla ciclohexanona sola y se obtiene una solución transparente para todos estos disolventes. Se deja revenir las soluciones a temperatura ambiente.

Las viscosidades de las soluciones de Kynar[®] 761 disuelto se caracterizan entonces a 30 °C en un viscosímetro Brookfield plano-cono. Los resultados observados se recogen en la Tabla 3 siguiente:

25 **-- Tabla 3 --**

Índice de Kynar[®] 761	Disolvente utilizado	Viscosidad (Cp)
10 % en peso	NMP	250
10 % en peso	DMSO	323
10 % en peso	DMSO/ciclohexanona (80 %/20 % en peso)	275
10 % en peso	DMSO/ciclohexanona (50 %/50 % en peso)	240
10 % en peso	DMSO/ciclohexanona (30 %/70 % en peso)	216
10 % en peso	Ciclohexanona	No soluble

Las composiciones de disolvente según la invención permiten obtener viscosidades más escasas que las obtenidas con DMSO solo y comparable con la de la NMP.

Ejemplo 5

- 30 Las soluciones del ejemplo 4 que han permitido solubilizar el Kynar[®] 761 se dejan a temperatura ambiente para estudiar su estabilidad en el tiempo.

Tras 3 días, se realiza el análisis visual de las soluciones y los resultados se recogen en la Tabla 4 siguiente:

-- Tabla 4 --

Índice de Kynar[®] 761	Disolvente utilizado	Aspecto tras 3 días
10 % en peso	NMP	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO	Solución viscosa líquida pero enturbada
10 % en peso	DMSO/ciclohexanona (80 %/20 % en peso)	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO/ciclohexanona (50 %/50 % en peso)	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO/ciclohexanona (30 %/70 % en peso)	Solución sólida gelificada completamente turbia

- 5 Con el tiempo, las soluciones inestables evolucionan y pasan del estado líquido transparente al estado líquido enturbado, a continuación al estado de gel sólido y turbio. Las mezclas DMSO/cetona según la invención permiten obtener una solución de polímero fluorado a un 10 % estable en el tiempo, contrariamente a una solución de DMSO puro o una solución DMSO/cetona con índices de cetona superiores a un 70 % en peso.

La solución DMSO/ciclohexanona (80 %/20 % en peso) sigue líquida y transparente tras 21 días.

Ejemplo 6

- 10 Se realizan pruebas de solubilización de Kynar[®] 761 con NMP, DMSO, una mezcla DMSO/acetona (95 %/5 % en peso), una mezcla DMSO/acetona (80 %/20 % en peso), y acetona sola.

Se introduce un 10 % en peso de Kynar[®] 761 en el disolvente que se va a someter a ensayo. La mezcla se calienta a 50 °C con ligera agitación. Al cabo de algunos minutos, el Kynar[®] 761 se ha disuelto completamente en todos estos disolventes y se obtiene una solución transparente para todos estos disolventes. Se deja revenir las soluciones a temperatura ambiente.

- 15 Las viscosidades de las soluciones de Kynar[®] 761 disuelto se caracterizan entonces a 30 °C en un viscosímetro Brookfield plano-cono. Los resultados observados se recogen en la Tabla 5 siguiente:

-- Tabla 5 --

Índice de Kynar[®] 761	Disolvente utilizado	Viscosidad (Cp)
10 % en peso	NMP	250
10 % en peso	DMSO	323
10 % en peso	DMSO/acetona (95 %/5 % en peso)	263
10 % en peso	DMSO/acetona (80 %/20 % en peso)	120
10 % en peso	acetona	10

- 20 Las mezclas DMSO/acetona permiten, por lo tanto, obtener viscosidades mucho más escasas que las obtenidas con DMSO o NMP solos.

Ejemplo 7

Las 5 soluciones del ejemplo 6 se dejan a temperatura ambiente para estudiar su estabilidad en el tiempo. Tras 3 días, se realiza el análisis visual de las soluciones. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6 siguiente:

-- Tabla 6 --

Índice de Kynar[®] 761	Disolvente utilizado	Aspecto tras 3 días
10 % en peso	NMP	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO	Solución viscosa líquida pero enturbada
10 % en peso	DMSO/acetona (95 %/5 % en peso)	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO/acetona (80 %/20 % en peso)	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	acetona	Solución sólida gelificada completamente turbia

Con el tiempo, las soluciones inestables evolucionan del estado líquido transparente al estado líquido enturbado, a continuación al estado de gel sólido y turbio.

- 5 Tras 10 días, la solución DMSO/acetona (95 %/5 %) sigue estable y tiene un aspecto líquido y transparente. Tras 45 días, la solución DMSO/acetona (80 %/20 %) sigue estable y tiene un aspecto líquido transparente.

Una mezcla DMSO/acetona (80 %/20 % en peso o 95 %/5 % en peso) permite, por lo tanto, obtener una solución de Kynar[®] 761 a un 10 % estable en el tiempo, contrariamente a una solución de DMSO puro o una solución acetona pura.

10 Ejemplo 8

Se realizan pruebas de solubilización de Kynar[®] 761 con DMSO, una mezcla DMSO/glutarato de dimetilo/acetona (66,5 %/28,5 %/5 % en peso), una mezcla DMSO/glutarato de dimetilo (70 %/30 % en peso) y glutarato de dimetilo solo.

- 15 Se introduce un 10 % de Kynar[®] 761 en el disolvente que se va a someter a ensayo. La mezcla se calienta a 50 °C con ligera agitación. Tras algunos minutos, el Kynar[®] 761 se ha disuelto completamente en todos estos disolventes, salvo en el caso del glutarato de dimetilo solo y se obtiene una solución transparente para todos estos disolventes. Se deja revenir las soluciones a temperatura ambiente.

Las viscosidades de las soluciones de Kynar[®] 761 disuelto se caracterizan entonces a 30 °C en un viscosímetro Brookfield plano-cono. Los resultados observados se recogen en la Tabla 7 siguiente:

20 **-- Tabla 7 --**

Índice de Kynar[®] 761	Disolvente utilizado	Viscosidad (Cp)
10 % en peso	DMSO	323
10 % en peso	DMSO/glutarato de dimetilo/acetona (66,5 %/28,5 %/5 % en peso)	278
10 % en peso	DMSO/glutarato de dimetilo (70 %/30 % en peso)	335
10 % en peso	Glutarato de dimetilo	Insoluble a 50 °C

Las mezclas DMSO/glutarato de dimetilo/acetona permiten, por lo tanto, obtener viscosidades más escasas que las obtenidas con DMSO solo. El glutarato de dimetilo solo no permite solubilizar el Kynar[®] 761 a 50 °C. Hay que calentar hacia 100 °C para llegar a ello, lo que no presenta interés.

25 Ejemplo 9

Las 3 soluciones del ejemplo 8 que han permitido solubilizar el Kynar[®] 761 se dejan a temperatura ambiente para estudiar su estabilidad en el tiempo.

Tras 7 días, se realiza el análisis visual de las soluciones. Los resultados observados se recogen en la Tabla 8 siguiente:

-- Tabla 8 --

<i>Índice de Kynar[®] 761</i>	<i>Disolvente utilizado</i>	<i>Aspecto tras 7 días</i>
10 % en peso	DMSO	Solución viscosa líquida pero enturbada
10 % en peso	DMSO/glutarato de dimetilo/acetona 66,5 %/28,5 %/5 % en peso)	Solución viscosa líquida transparente
10 % en peso	DMSO/ glutarato de dimetilo (70 %/30 % en peso)	Solución sólida gelificada completamente turbia

Una mezcla DMSO/glutarato de dimetilo/acetona (66,5 %/28,5 %/5 % en peso) permite, por lo tanto, obtener una solución de Kynar[®] 761 a un 10 % estable en el tiempo, contrariamente a una solución de DMSO puro o una solución glutarato de dimetilo puro.

5

REIVINDICACIONES

1. Utilización de al menos un sistema disolvente para la solubilización de polímeros fluorados, en particular el poli(fluoruro de vinilideno), comprendiendo dicho sistema disolvente:
 - de un 50 % a un 99,9 % en peso de una composición (A) que comprende dimetilsulfóxido (DMSO), y
- 5 - de un 0,1 % a un 50 % en peso de una composición (B) que comprende al menos una cetona.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que dicho polímero fluorado se elige entre los homopolímeros y copolímeros fluorados y/o clorofluorados, obtenidos mediante polimerización en suspensión, en emulsión, elegidos preferentemente los copolímeros (etileno/clorotrifluoroetileno), así como los perfluoro-ionómeros, y otros, entre las resinas fluoradas que comprenden al menos un homopolímero y/o copolímero de poli(fluoruro de vinilideno).
- 10 3. Utilización según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la composición (A) comprende, además del DMSO, uno u otros varios disolventes del polímero fluorado, diferentes de una cetona.
4. Utilización según la reivindicación 3, en la que el o los otros disolventes del polímero fluorado, diferentes de una cetona se elige(n) entre los ésteres, los diésteres, preferentemente entre carbonato de propileno, carbonato de dietilo, succinato de dimetilo, adipato de dimetilo, glutarato de dimetilo, y sus mezclas.
- 15 5. Utilización según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en la que la cantidad de disolvente(s) presente(s) en la composición (A) con el DMSO está comprendida entre un 0 % y un 50 % en peso, preferentemente entre un 0 % y un 40 % en peso, más preferentemente entre un 0 % y un 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición (A), estando constituido el resto hasta un 100 % por DMSO solo o en asociación con impurezas, agentes odorantes y/u otros aditivos.
- 20 6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la o al menos una cetona comprendida en la composición (B) se elige entre las cetonas alifáticas y/o cicloalifáticas, lineales o ramificadas, y preferentemente entre la dimetilcetona, la dietilcetona, la metiletilcetona, la metil-iso-butilcetona, la ciclohexanona eventualmente sustituida, la trimetilciclohexanona (TMCHONE), la ciclopentanona, y otras, así como las mezclas de dos o varias de estas cetonas en cualquier proporción.
- 25 7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sistema disolvente comprende:
 - de un 70 % a un 95 % en peso de DMSO, por ejemplo aproximadamente un 75 % en peso, y
 - de un 5 % a un 30 % en peso de al menos una cetona elegida entre la ciclohexanona, la trimetilciclohexanona, y sus mezclas en cualquier proporción, por ejemplo aproximadamente un 25 % en peso.
8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el sistema disolvente comprende:
 - 30 • de un 85 % a un 99 % en peso de DMSO, por ejemplo aproximadamente un 95 % en peso, y
 - de un 1 % a un 15 % en peso de acetona, por ejemplo aproximadamente un 5 % en peso.
9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el sistema disolvente comprende:
 - de un 85 % a un 99 % en peso, preferentemente aproximadamente un 95 % en peso, de una mezcla de un 50 % en peso de DMSO con un 50 % en peso de DBE, preferentemente el glutarato de dimetilo, y
 - 35 • de un 1 % a un 15 % en peso de acetona, preferentemente aproximadamente un 5 % en peso.
10. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el sistema disolvente comprende:
 - de un 70 % a un 95 % en peso, por ejemplo aproximadamente un 75 % en peso, de una mezcla de un 50 % en peso de DMSO con un 50 % en peso de DBE, preferentemente el glutarato de dimetilo, y
 - de un 5 % a un 30 % en peso de al menos una cetona elegida entre la ciclohexanona, la trimetilciclohexanona, y sus mezclas en cualquier proporción, preferentemente aproximadamente un 25 % en peso.
 - 40
11. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de películas, membranas y

revestimientos, y en la fabricación de baterías.

12. Procedimiento de solubilización de polímero fluorado, en particular de poli(fluoruro de vinilideno), que comprende al menos la etapa de puesta en contacto de dicho polímero fluorado con al menos un sistema disolvente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

5 13. Solución que comprende:

- de un 1 % a un 50 % en peso, preferentemente de un 1 % a un 40 % en peso, más preferentemente de un 1 % a un 25 % en peso, de al menos un polímero fluorado, preferentemente al menos un poli(fluoruro de vinilideno), y
- de un 50 % a un 99 % en peso, preferentemente de un 60 % a un 99 % en peso, más preferentemente de un 75 % a un 99 % en peso, de al menos un sistema disolvente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

10 14. Utilización de una solución según la reivindicación 13, para la fabricación de películas, membranas y revestimientos, y en la fabricación de baterías.