

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 600**

51 Int. Cl.:

C08F 214/18 (2006.01)

C08F 214/22 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

C09D 127/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/US2013/069637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14085079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13858629 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2928932**

54 Título: **Síntesis y uso de copolímeros de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno/fluoruro de vinilideno**

30 Prioridad:

29.11.2012 US 201261731383 P

11.11.2013 US 201314076624

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

13.06.2019

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

115 Tabor Road

Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

LU, CHANGQING;

POSS, ANDREW J.;

SINGH, RAJIV R.;

NALEWAJEK, DAVID y

CANTLON, CHERYL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 716 600 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

Síntesis y uso de copolímeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno/fluoruro de vinilideno.

Campo de la invención

5 La presente tecnología se refiere a un copolímero que consiste en unidades de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno, en donde la relación de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno versus unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero es

De 90:10%mol a 10:90%mol; o

de 90:10%mol a 70:30%mol; o

de 70:30%mol a 50:50%mol; o

10 de 50:50%mol a 30:70%mol; o

de 30:70%mol a 10:90%mol.

Antecedentes de la invención

15 Durante las últimas décadas, los fluoropolímeros han encontrado cada vez más aplicaciones, que van desde dispositivos ópticos, recubrimientos resistentes a la corrosión, membranas de celdas de combustible, hasta materiales elastoméricos. Hay una variedad de monómeros fluorados adecuados para la preparación de fluoropolímeros, tales como tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE), clorotrifluoroetileno (CTFE), fluoruro de vinilideno (VDF), fluoruro de vinilo (VF), hexafluoropropeno (HFP), pentafluoropropeno (PFP), tetrafluoropropeno (TFE), trifluoropropeno (TrFP) y éter perfluoroalquilvinílico (PAVE), etc. Entre estos monómeros fluorados, el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$; HFO-1234ze) es uno de los monómeros menos estudiados. Debido a la baja reactividad de los monómeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno con respecto a la polimerización por radicales, el homopolímero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el copolímero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno/tetrafluoroetileno sólo han sido realizadas por polimerización inducida por radiación a altas presiones entre 5.000 y 15.000 atm. Ver J. Polymer Sci. A: Polym. Chem. (1973) 11, 1973-1984. Este método hace que sea extremadamente difícil producir homopolímero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y copolímeros a escala industrial. Los copolímeros de fluoruro de vinilideno ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$; VDF) con uno de varios monómeros fluorados, incluyendo 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, se reivindicaron en la patente GB No. 1.281.976. Sin embargo, esta patente provee poca información sobre la síntesis de dichos copolímeros. El documento WO 2008/079986 A1 describe un copolímero de 50 a 99,9 %p de fluoruro de vinilideno (VDF) y 0,1 a 50 %p de un segundo monómero fluorado. Este segundo monómero fluorado puede ser *trans*-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (HFO-1234ze), pero este monómero puede utilizarse solamente en pequeñas cantidades.

30 Sigue habiendo una necesidad de nuevos fluoropolímeros y nuevos métodos de fabricación de dichos fluoropolímeros. La presente invención aborda esta necesidad.

35 La incrustación biológica es cualquier acumulación y crecimiento de materia viva no deseables sobre superficies húmedas. Es un problema significativo a nivel mundial en casi todas las industrias que se basan en procesos a base de agua. Las industrias particularmente afectadas por incrustación biológica incluyen la industria de fabricación de pulpa y papel y la industria alimentaria, así como las industrias relacionadas con la construcción bajo el agua, construcción de barcos, piscicultura y desalinización del agua, por nombrar sólo algunas.

40 Un enfoque para prevenir la incrustación biológica es el uso de recubrimientos no tóxicos que creen superficies hidrófobas a las que los microorganismos no puedan fijarse. Los fluoropolímeros generalmente se consideran útiles con respecto a la prevención de incrustación biológica debido a sus propiedades no pegajosas y de fricción.

Al igual que la incrustación biológica, la acumulación no deseable de hielo sobre las superficies es a menudo un problema en ciertas industrias. Una manera de abordar este problema ha sido el uso de recubrimientos no tóxicos que crean superficies que no permiten que se acumule hielo.

45 La investigación ha demostrado que la energía superficial óptima para la resistencia a la incrustación biológica en ambientes marinos es siempre entre 20 y 30 mJ/m^2 . Ver J Mater Sci: Mater Med (2006) 17: 1057-1062. Hasta ahora, son pocos los fluoropolímeros que han mostrado producir este intervalo de energía superficial particular. Por ejemplo, por un lado, el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poli(hexafluoropropileno) (PHFP) y poli(2,3,3,3-tetrafluoropropeno) (poli-1234yf) tienen una superficie inferior a 20 mJ/m^2 ; por otro lado, la energía superficial del fluoruro de polivinilideno (PVDF) y policlorotrifluoroetileno (PCTFE) es de alrededor de 30 mJ/m^2 . Sólo un fluoropolímero, el politrifluoroetileno (PTrFE), se reportó que tenía una energía superficial dentro del intervalo de 20 a 30 mJ/m^2 .

Sigue existiendo una necesidad de métodos y artículos de fabricación mejorados para la prevención de incrustación biológica y la acumulación de hielo en las superficies. La presente invención aborda esta necesidad.

Compendio de la invención

5 La presente invención se refiere a un copolímero que consiste en unidades de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno, en donde la relación de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno versus unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero es

de 90:10%mol a 10:90%mol; o

de 90:10%mol a 70:30%mol; o

de 70:30%mol a 50:50%mol; o

10 de 50:50%mol a 30:70%mol; o

de 30:70%mol a 10:90%mol.

La invención adicionalmente se refiere a un método para prevenir la incrustación biológica sobre un artículo de fabricación que comprende aplicar el copolímero de las reivindicaciones 1 o 2 al artículo de fabricación.

15 La invención adicionalmente se refiere a un proceso para sintetizar copolímeros que consisten en unidades de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno que comprende hacer reaccionar monómeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno en un medio de reacción, en donde dichos monómeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno se polimerizan mediante polimerización en emulsión acuosa y en donde la relación de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno versus unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero es

20 de 90:10%mol a 10:90%mol; o

de 90:10%mol a 70:30%mol; o

de 70:30%mol a 50:50%mol; o

de 50:50%mol a 30:70%mol; o

de 30:70%mol a 10:90%mol.

25 La presente invención proporciona un proceso para sintetizar copolímeros que consisten en unidades de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno que comprende hacer reaccionar monómeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno en un medio de reacción. En ciertas realizaciones de la presente invención, los monómeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno se polimerizan mediante polimerización en emulsión acuosa. En otras realizaciones de la presente
30 invención, los copolímeros tienen un peso molecular promedio en peso de más de 100.000 o más de 400.000 Daltones. En otras realizaciones de la presente invención, los monómeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno se hacen reaccionar adicionalmente con monómeros de éter perfluorometilvinílico y en donde los copolímeros adicionalmente comprenden unidades de éter perfluorometilvinílico.

35 La presente invención proporciona un copolímero que consiste en unidades de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno. En ciertas realizaciones de la presente invención, el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de más de 100.000 Daltones o más de 400.000 Daltones. En otras realizaciones de la presente invención, el copolímero tiene una energía superficial de entre 20 y 30 mJ/m².

40 La presente invención proporciona un método para prevenir la incrustación biológica sobre un artículo de fabricación que comprende aplicar cualquiera de los copolímeros anteriores al artículo de fabricación. Así, una superficie que tiene una energía superficial de entre 20 y 30 mJ/m² puede prepararse aplicando cualquiera de los copolímeros anteriores a un soporte. Esto también proporciona un método para prevenir la acumulación de hielo sobre un artículo de fabricación.

45 Se describe un método para preparar un polímero que comprende un paso de adición de copolímero de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno/fluoruro de vinilideno como un aditivo/auxiliar de procesamiento de polímero a dicho polímero.

Descripción detallada de la invención

Los inventores han encontrado que es posible sintetizar copolímeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno/ fluoruro de vinilideno de alto peso molecular mediante polimerización en emulsión acuosa. El término 1,3,3,3-tetrafluoropropeno

más adelante se refiere a *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Los inventores también han encontrado que los copolímeros que comprenden ciertas relaciones de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de monómero de fluoruro de vinilideno tienen una energía superficial de entre 20 y 30 mJ/m² y que la energía superficial específica se puede controlar por la relación específica de las unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero. Estos hallazgos se exponen en detalle más adelante en los Ejemplos. Las superficies que tienen una energía superficial dentro de este intervalo son resistentes a la incrustación biológica. Ver J Mater Sci: Mater Med (2006) 17:1057-1062.

La presente invención proporciona un proceso para sintetizar copolímeros que consisten en unidades de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno que comprende hacer reaccionar monómeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno en un medio de reacción.

La copolimerización de monómeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de fluoruro de vinilideno puede llevarse a cabo en cualesquiera soluciones de emulsión acuosas, en particular soluciones acuosas de emulsión que se pueden usar junto con una reacción de polimerización por radicales libres. Dichas soluciones de emulsión acuosa pueden incluir, pero no se limitan a incluir, agua desionizada, compuestos amortiguadores (tales como, a modo no taxativo, Na₂HPO₄/NaH₂PO₄) y un emulsionante (tal como, a modo no taxativo, C₇F₁₅CO₂NH₄, C₄F₉SO₃K, CH₃(CH₂)₁₀CON(CH₃)CH₂COONa, CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na o C₉H₁₉C₆H₄O(C₂H₄O)₁₀H).

Los iniciadores de radicales solubles en agua pueden incluir cualesquiera compuestos que provean bloques de construcción de radicales libres para la copolimerización de monómeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de monómeros de fluoruro de vinilideno. Ejemplos no limitantes de dichos iniciadores incluyen Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈, (NH₄)₂S₂O₈, Fe₂(S₂O₈)₃, (NH₄)₂S₂O₈/Na₂S₂O₅, (NH₄)₂S₂O₈/FeSO₄ y (NH₄)₂S₂O₈/Na₂S₂O₅/FeSO₄, así como combinaciones de los mismos.

La polimerización por lo general se lleva a cabo a una temperatura, presión y longitud de tiempo suficientes para producir el copolímero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno/ fluoruro de vinilideno deseado y puede realizarse en cualquier reactor conocido para dichos propósitos, como, a modo no taxativo, un reactor autoclave.

En una realización de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 80°C y a una presión de 50 psi a 500 psi (344,7 a 3447,4 kPa). La polimerización puede ser de cualquier longitud de tiempo como para lograr el nivel deseado de polimerización. En ciertas realizaciones no limitantes, puede ser de entre aproximadamente 48 horas y aproximadamente 700 horas. Un experto en la técnica apreciará que dichas condiciones pueden modificarse o variarse con base en la tasa de conversión deseada y el peso molecular de los copolímeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno/fluoruro de vinilideno resultantes.

Las cantidades relativas y absolutas de monómeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno y las cantidades de iniciador pueden proveerse para controlar la tasa de conversión del copolímero producido y/o el intervalo de peso molecular del copolímero producido. Generalmente, aunque no exclusivamente, el iniciador de radicales se proporciona a una concentración de menos de 1,5 por ciento en peso basado en el peso de todos los monómeros en la reacción de copolimerización.

El iniciador puede añadirse al sistema de copolimerización varias veces para obtener el rendimiento de copolimerización deseado. Generalmente, aunque no exclusivamente, el iniciador se añade 1 a 5 veces en el sistema de copolimerización.

En una realización preferida de la presente invención, la copolimerización de HFO-1234ze y VDF se lleva a cabo por el método de polimerización en emulsión. La solución de polimerización en emulsión consiste en agua desionizada desgasificada, la solución amortiguadora Na₂HPO₄/NaH₂PO₄, el emulsionante C₇F₁₅COO(NH₄) y el iniciador de oxidación (NH₄)₂S₂O₈. Posteriormente la mezcla de HFO-1234ze y VDF se transfiere a un reactor autoclave a baja temperatura. El iniciador de reducción Na₂S₂O₅ se disuelve en agua desionizada desgasificada y después se bombea en el reactor autoclave a través de una bomba de jeringa. El reactor autoclave se calienta lentamente hasta la temperatura deseada (por ejemplo, 35°C) y se mantiene a esta temperatura hasta el final de la polimerización. La relación de monómero real del copolímero se establece por análisis de ¹⁹F NMR. El peso molecular del copolímero se obtiene por medición de GPC. La energía superficial de los copolímeros de esta invención se obtiene por la medición del ángulo de contacto del agua y diyodometano. Todos los métodos analíticos descritos anteriormente son conocidos en la técnica y, por lo tanto, no se explican adicionalmente en este documento.

La relación entre unidades de monómero 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en los copolímeros de la presente invención es de 90:10%mol a 10:90%mol, o la relación entre unidades de monómero 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en los copolímeros de la presente invención es de 90:10%mol a 70:30%mol, de 70:30%mol a 50:50%mol, de 50:50%mol a 30:70%mol y de 30:70%mol a 10:90%mol.

En ciertas realizaciones de la presente invención, los monómeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno se polimerizan mediante polimerización en emulsión acuosa. En otras realizaciones de la presente invención, los copolímeros que consisten en unidades de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno tienen un peso molecular promedio en peso de más de 100.000 o más de 400.000 Daltones. Los pesos moleculares promedio se miden por cromatografía de permeación en gel, que es bien conocida en la técnica y, por lo tanto, no se describe adicionalmente en este documento.

La presente invención proporciona un copolímero que consiste en unidades de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno. En ciertas realizaciones de la presente invención, el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de más de 100.000 o más de 400.000 Daltones. En otras realizaciones de la presente invención, el copolímero tiene una energía superficial de entre 20 y 30 mJ/m². En otras realizaciones de la presente invención, el copolímero tiene una energía superficial de entre 20 y 25 o de entre 25 y 30 mJ/m².

La presente invención proporciona un método para prevenir la incrustación biológica sobre un artículo de fabricación que comprende aplicar cualquiera de los copolímeros anteriores al artículo de fabricación. También se divulga un proceso para preparar una superficie que tiene una energía superficial de entre 20 y 30 mJ/m², que comprende aplicar cualquiera de los copolímeros anteriores a un soporte. En otras realizaciones la superficie tiene una energía superficial de entre 20 y 25 mJ/m² o de entre 25 y 30 mJ/m². Un proceso para prevenir la acumulación de hielo sobre un artículo de fabricación comprende aplicar cualquiera de los copolímeros anteriores al artículo de fabricación.

La energía superficial de los copolímeros de la presente invención se determina mediante las mediciones del ángulo de contacto de agua y diyodometano, que son métodos bien conocidos en la técnica.

Los copolímeros que consisten en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de vinilideno se pueden aplicar a un soporte o artículo de fabricación en cualquiera de las muchas maneras conocidas generalmente en la técnica. En un ejemplo no limitante, el copolímero se disuelve como se describe en los siguientes Ejemplos y la solución de copolímero aplicada a un soporte o artículo de fabricación y luego se seca.

Los artículos de fabricación dentro del alcance de la presente invención pueden ser cualesquiera objetos artificiales propensos a la incrustación biológica, ya que están regularmente o permanentemente expuestos al agua o están sumergidos en agua. Ejemplos no limitantes de dichos artículos de fabricación son cualquier tipo de barcos o buques o submarinos, maquinaria o equipos utilizados en o cerca del agua, puentes, plataformas de perforación mar adentro y cables submarinos. En algunas realizaciones de la presente invención, el artículo de fabricación se selecciona del grupo que consiste de un barco, un buque, un submarino, un cable submarino, una plataforma de perforación mar adentro y un puente. En otras realizaciones de la presente invención, el artículo de fabricación está por lo menos parcialmente sumergido en el agua. En otras realizaciones de la presente invención, el artículo de fabricación está por lo menos sustancialmente sumergido en agua.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención pero no debe interpretarse que limitan el alcance de la invención de manera alguna.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

En 100 ml de agua desionizada desgasificada con agitación, se añadieron 2,133 g de Na₂HPO₄·7H₂O, 0,586 g de NaH₂PO₄ y 2,116 g de C₇F₁₅CO₂NH₄. A continuación, se añadieron 0,327 g de (NH₄)₂S₂O₈ en la solución acuosa anterior con agitación y burbujeo de nitrógeno. La solución acuosa obtenida se transfirió inmediatamente, a través de una jeringa, a un reactor autoclave de 300 ml evacuado. El reactor autoclave se enfrió con hielo seco, mientras la solución acuosa en el interior se agitó lentamente. Cuando la temperatura interna disminuyó a aproximadamente -4°C, se transfirieron 122,5 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 14,33 g de fluoruro de vinilideno respectivamente al reactor autoclave. Al final de la transferencia, la temperatura interna estaba por debajo de aproximadamente -5°C. Se retiró el enfriamiento con hielo seco. El reactor autoclave se calentó lentamente por aire. La solución acuosa en el interior se agitó a 300 rpm.

Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 10°C, se bombearon 0,316 g de Na₂S₂O₅ disuelto en 3 mL de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta 35°C. La presión interna inicial fue 184 psi (1,27 MPa).

Después de 67 horas, la presión interna se redujo a 151 psi (1,04 MPa). El calentamiento se detuvo. El reactor autoclave se enfrió por aire. La velocidad de agitación se redujo a 100 rpm. A temperatura ambiente, se bombearon 0,308 g de (NH₄)₂S₂O₈ disuelto en 3 mL de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. Se bombearon 0,306 g de Na₂S₂O₅ disuelto en 3 mL de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua

desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. La velocidad de agitación se aumentó a 300 rpm. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta alcanzar 35°C.

Después de otras 95 horas, la presión interna se redujo a 132 psi (0,91 MPa). El calentamiento se detuvo. El reactor autoclave se enfrió por aire. La velocidad de agitación se redujo a 100 rpm. A temperatura ambiente, la presión residual se liberó lentamente. La mezcla de polimerización se filtró. La pequeña cantidad de precipitado de copolímero sólido se lavó a fondo con agua desionizada y se secó al vacío (29 in. Hg; 98,21 KPa) a 35°C hasta secarse. El filtrado (látex) se acidificó con ácido clorhídrico concentrado para precipitar el copolímero. El copolímero obtenido a partir de látex se lavó completamente con agua desionizada y se secó al vacío (29 in. Hg; 98,2 kPa) a 35°C hasta secarse. Los copolímeros combinados pesaron 22,9 g para dar una polimerización de 16,7%.

- 5
- 10 La relación de unidad de monómero real en el copolímero de látex determinada por ^{19}F NMR fue de 47,5 mol% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 52,5 mol% de fluoruro de vinilideno. El peso molecular promedio en peso del copolímero medido por GPC (cromatografía de permeación en gel) fue de 258,420. La T_g del copolímero determinada por DSC fue 42°C. El copolímero es soluble en acetona, THF y acetato de etilo. El copolímero presenta las propiedades de un plástico térmico a temperaturas inferiores a 42°C.

15 **Ejemplo 2**

En 100 ml de agua desionizada desgasificada con agitación, se añadieron 2,128 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,587 g de NaH_2PO_4 y 2,100 g de $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{NH}_4$. A continuación, se añadieron 0,315 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en la solución acuosa anterior con agitación y burbujeo de nitrógeno. La solución acuosa obtenida se transfirió inmediatamente, a través de una jeringa, a un reactor autoclave de 300 ml evacuado. El reactor autoclave se enfrió con hielo seco, mientras la solución acuosa en el interior se agitó lentamente. Cuando la temperatura interna disminuyó a aproximadamente -3°C, se inició la transferencia de una mezcla que contenía 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (90,1 g) y fluoruro de vinilideno (36,7 g). Al final de la transferencia, la temperatura interna estaba por debajo de aproximadamente -5°C. Se retiró el enfriamiento con hielo seco. El reactor autoclave se calentó lentamente por aire. La solución acuosa en el interior se agitó a 300 rpm.

- 20
- 25 Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 0°C, se bombearon 0,298 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. La velocidad de agitación se aumentó hasta 500 rpm. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta alcanzar 35°C. La presión inicial interna era 316 psi (2,18 MPa).

Después de 18 horas, la presión interna era 238 psi (1,64 MPa) a 35°C. El calentamiento se detuvo. El reactor autoclave se enfrió con hielo seco. La velocidad de agitación se redujo hasta 300 rpm. Cuando la temperatura interna disminuyó a aproximadamente 0°C, se bombearon 0,331 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. Después se retiró el enfriamiento con hielo seco. El reactor autoclave se calentó lentamente por aire. Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 10°C, se bombearon 0,312 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. La velocidad de agitación se aumentó hasta 500 rpm. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta alcanzar 35°C. La presión interna era 219 psi (1,51 MPa) en este momento. La copolimerización se reanudó.

- 30
- 35
- 40 Después de otras 68 horas, la presión interna se redujo a 158 psi (1,09 MPa) a 35°C. El calentamiento se detuvo. A temperatura ambiente, la presión residual se liberó lentamente. La mezcla de emulsión se filtró. El filtrado (látex) se acidificó con ácido clorhídrico concentrado para precipitar el copolímero. El copolímero se lavó completamente con agua desionizada y se secó al vacío (28 in. Hg; 94,82 kPa) a 35°C hasta secarse. El copolímero seco pesó 70,3 g para dar un rendimiento de polimerización de 55,4%.

La relación de unidad de monómero real en el copolímero determinada por ^{19}F NMR fue 35,2 mol% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 64,8 mol% de fluoruro de vinilideno. El peso molecular promedio en peso del copolímero medido por GPC fue 384,540. La T_g del copolímero determinada por DSC fue 20°C. El copolímero es soluble en acetona, THF y acetato de etilo. La película de recubrimiento del copolímero (por colada en solución sobre sustrato de aluminio) dio un ángulo de contacto de agua de 96,6°, un ángulo de contacto diyodometano de 73,4° y la correspondiente energía superficial de 23,3 mJ/m^2 , que es la energía superficial óptima para la resistencia a la incrustación biológica en medio marino. Ver J Mater Sci: Mater Med (2006) 17:1057-1062.

- 45
- 50

Ejemplo 3

En 100 mL de agua desionizada desgasificada con agitación, se agregaron 2,156 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,589 g de NaH_2PO_4 y 2,168 g de $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{NH}_4$. A continuación, se añadieron 0,272 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en la solución acuosa anterior con agitación y burbujeo de nitrógeno. La solución acuosa obtenida se transfirió inmediatamente, a través de una jeringa, a un reactor autoclave de 300 ml evacuado. El reactor autoclave se enfrió con hielo seco, mientras la solución acuosa en el interior se agitó lentamente. Cuando la temperatura interna disminuyó a aproximadamente -

- 55

4°C, se inició la transferencia de una mezcla que contenía 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (21,7 g) y fluoruro de vinilideno (57,6 g). Al final de la transferencia, la temperatura interna estaba por debajo de aproximadamente -5°C. Se retiró el enfriamiento con hielo seco. El reactor autoclave se calentó lentamente por aire. La solución acuosa en el interior se agitó a 300 rpm.

- 5 Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 5°C, se bombearon 0,284 g de Na₂S₂O₅ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. La velocidad de agitación se aumentó hasta 500 rpm. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta 35°C. Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 30°C, se observó un proceso de iniciación exotérmica. La presión interna era 558 psi (3,85 MPa) a aproximadamente 37°C.
- 10 El reactor autoclave se enfrió periódicamente con hielo seco para controlar la temperatura interna entre 42°C y 36°C. Después de aproximadamente 3 horas, el calentamiento se reanudó para mantener la temperatura interna a 35°C.

- Después de un total de 40 horas de polimerización, la presión interna se redujo a 85 psi (0,59 MPa) a 35°C. A continuación, se interrumpió el calentamiento. El reactor autoclave se enfrió por aire. La velocidad de agitación se redujo hasta 50 rpm. A temperatura ambiente, la presión residual se liberó lentamente. El precipitado de copolímero blanco gomoso se sacó y se lavó completamente con agua desionizada y luego se secó al vacío (29 in. Hg; 98,21 kPa) a 70°C hasta secarse. El copolímero seco pesó 67,7 g para proporcionar un rendimiento de 85,4%.
- 15

- La relación de unidad de monómero real en el copolímero determinada por ¹⁹F NMR fue 9,5 mol% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 90,5 mol% de fluoruro de vinilideno. El peso molecular promedio en peso del copolímero medido por GPC fue 448.320. La T_g del copolímero determinada por DSC fue 0°C. El copolímero presenta las propiedades de un elastómero a temperaturas superiores a 0°C.
- 20

Ejemplo de referencia 4

- En 100 mL de agua desionizada desgasificada con agitación, se agregaron 2,124 g de Na₂HPO₄·7H₂O, 0,583 g de NaH₂PO₄ y 2,094 g de C₇F₁₅CO₂NH₄. A continuación, se añadieron 0,318 g de (NH₄)₂S₂O₈ en la solución acuosa anterior con agitación y burbujeo de nitrógeno. La solución acuosa obtenida se transfirió inmediatamente, a través de una jeringa, a un reactor autoclave de 300 ml evacuado. Luego el reactor autoclave se enfrió con hielo seco y la solución acuosa en el interior se agitó a 100 rpm. Cuando la temperatura interna disminuyó a aproximadamente -4°C, se transfirieron 46,5 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 48,7 g de éter perfluorometilvinílico y 31,0 g de fluoruro de vinilideno respectivamente al reactor autoclave. Al final de la transferencia, la temperatura interna estaba por debajo de aproximadamente -5°C. Se retiró el enfriamiento con hielo seco. El reactor autoclave se calentó lentamente por aire. Mientras tanto, la velocidad de agitación se aumentó hasta 500 rpm.
- 25
- 30

- Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 12°C, se bombearon 0,321 g de Na₂S₂O₅ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta alcanzar 35°C. La presión inicial fue 270 psi (1,86 MPa).

- 35 Después de 19 horas, la presión interna se redujo a 157 psi (1,08 MPa). El calentamiento se detuvo. El reactor autoclave se enfrió por aire. La velocidad de agitación se redujo a 300 rpm. A temperatura ambiente, se bombearon 0,308 g de (NH₄)₂S₂O₈ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. Se bombearon 0,311 g de Na₂S₂O₅ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. La velocidad de agitación se aumentó hasta 500 rpm. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta alcanzar 35°C para reanudar la polimerización. La presión interna era 134 psi (0,92 MPa).
- 40

- Después de otras 64 horas, la presión interna se redujo a 109 psi (0,75 MPa) a 35°C. A continuación, se interrumpió el calentamiento. El reactor autoclave se enfrió por aire. A temperatura ambiente, se liberó la presión residual. La mezcla de emulsión se filtró. El filtrado (látex) se acidificó con ácido clorhídrico concentrado para precipitar el terpolímero. El terpolímero obtenido se lavó completamente con agua desionizada y luego se secó al vacío (29 in. Hg; 98,21 kPa) a 35°C hasta secarse. El terpolímero seco pesó 73,4 g para proporcionar un rendimiento de 58,2%.
- 45

- La relación de unidad de monómero real en el terpolímero determinada por ¹⁹F NMR fue 21,4 mol% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 26,1 mol% de éter perfluorometilvinílico y 52,5 mol% de fluoruro de vinilideno. El peso molecular promedio en peso del terpolímero medido por GPC fue 388.600. La T_g del terpolímero determinada por DSC fue 0°C. El terpolímero presenta las propiedades de un elastómero a temperaturas superiores a 0°C.
- 50

Ejemplo de referencia 5

- En 100 mL de agua desionizada desgasificada con agitación, se agregaron 2,161 g de Na₂HPO₄·7H₂O, 0,584 g de NaH₂PO₄ y 2,093 g de C₇F₁₅CO₂NH₄. A continuación, se añadieron 0,269 g de (NH₄)₂S₂O₈ en la solución acuosa anterior con agitación y burbujeo de nitrógeno. La solución acuosa obtenida se transfirió inmediatamente, a través de
- 55

una jeringa, a un reactor autoclave de 300 ml evacuado. Luego el reactor autoclave se enfrió con hielo seco y la solución acuosa en el interior se agitó lentamente. Cuando la temperatura interna disminuyó a aproximadamente -4°C, se inició la transferencia de una mezcla que contenía 2,56 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 55,0 g de éter perfluorometilvinílico y 44,7 g de fluoruro de vinilideno dentro del reactor autoclave. Al final de la transferencia, la temperatura interna estaba por debajo de aproximadamente -5°C. Se retiró el enfriamiento con hielo seco. El reactor autoclave se calentó lentamente por aire. La solución acuosa en el interior se agitó a 300 rpm.

Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 15°C, se bombearon 0,307 g de Na₂S₂O₅ disuelto en 3ml de agua desionizada desgasificada dentro del reactor autoclave, seguido por 2 ml de agua desionizada desgasificada para enjuagar el sistema de bombeo. El reactor autoclave se calentó lentamente hasta 35°C; Mientras tanto, la velocidad de agitación se aumentó hasta 500 rpm. Cuando la temperatura interna aumentó hasta aproximadamente 28°C, se observó un proceso de iniciación ligeramente exotérmica. La temperatura interna aumentó hasta alcanzar 37°C. La presión interna era 439 psi (3,03 MPa). El reactor autoclave se enfrió periódicamente con hielo seco para controlar la temperatura interna alrededor de 35°C. Después de unos 40 minutos, el calentamiento se volvió a aplicar al reactor autoclave para mantener la temperatura interna a 35°C.

Después de un total de 43 horas de polimerización, la presión interna se redujo a 43 psi (0,30 MPa) a 35°C. El calentamiento se detuvo. El reactor autoclave se enfrió por aire. La velocidad de agitación se redujo a 100 rpm. A temperatura ambiente, se liberó la presión residual. El látex claro se diluyó con 100 ml de agua desionizada y después se acidificó con ácido clorhídrico concentrado para precipitar el terpolímero. El terpolímero obtenido se lavó completamente con agua desionizada y luego se secó al vacío (29 in. Hg; 98,21 kPa) a 50°C hasta secarse. El terpolímero seco pesó 92,1 g para proporcionar un rendimiento de 90,1%.

La relación de unidad de monómero real en el terpolímero determinada por ¹⁹F NMR fue 1,4 mol% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 34,5 mol% de éter perfluorometilvinílico y 64,1 mol% de fluoruro de vinilideno. El peso molecular promedio en peso del terpolímero medido por GPC incluyó 442.230 (mayor) y 7.728.300 (menor). La T_g del terpolímero determinada por DSC fue -29°C. Este terpolímero se puede utilizar como un elastómero fluorado a bajas temperaturas. Unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en el terpolímero podrían servir como sitios de curado.

Ejemplo de referencia 6

(Utilizando copolímero de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno/fluoruro de vinilideno como un aditivo de procesamiento de polímeros)

Un extrusor de doble tornillo cónico, interengranado, giratorio, con contador Haake, se usa para suministrar el polímero fundido al troquel. La temperatura de fusión del material extruido es de aproximadamente 200°C. El troquel consiste en una pila de bloque de metal y tres cuñas desprendibles. La cuña media se usa para ajustar la abertura del troquel a 0,5 mm. Las dos cuñas exteriores forman la superficie del troquel y se quitan para análisis.

El polímero utilizado es un LLDPE de grado película de buteno bien estabilizado (ExxonMobil LL-1001,32, disponible de ExxonMobil) con un índice de fusión de 1,0 y una densidad de 0,918. Este material de resina de base se selecciona por su bajo nivel general de aditivos y la ausencia de un aditivo/auxiliar de procesamiento de polímero (PPA) en su formulación.

El aditivo/auxiliar de procesamiento de polímero (PPA) que se utilizará es copolímero de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno / fluoruro de vinilideno. El PPA se añade a través de un lote maestro al 2% preparado en la resina base. El lote maestro es mezclado por revolvimiento con resina de base para lograr una fracción de masa de PPA de 0,1%. Antes de la prueba, el equipo se purga usando un compuesto de purga comercialmente disponible (HM-10, Heritage Plastics) que comprende una fracción de masa de 70% CaCO₃ en 10 mL de LDPE. Las cuñas metálicas también se limpian con butanona en un baño sónico.

El equipo se purga y se limpia. A continuación, se añade la resina de base y se extruye hasta que se obtienen condiciones constantes. La velocidad de cizallamiento es por lo general de 300 s⁻¹. El PPA (es decir, copolímero de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno/fluoruro de vinilideno) se añade entonces y se extruye hasta que la presión alcanza el equilibrio. En este punto, el extrusor se detiene, se quita el troquel, se desmonta y las cuñas se recogen. Por lo general, este proceso se realiza en menos de 1 minuto y hay muy poco efecto de la remoción del troquel y el desmontaje en la apariencia del recubrimiento. El rendimiento del auxiliar de proceso se evalúa con base en el porcentaje de fractura en fusión medido en muestras de película a intervalos regulares. La fractura en fusión es sustancialmente menor con el aditivo de procesamiento que sin él.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que consiste en unidades de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno, en donde la relación de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno versus unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero es de 90:10%mol a 10:90%mol; o de 90:10%mol a 70:30%mol; o de 70:30%mol a 50:50%mol; o de 50:50%mol a 30:70%mol; o de 30:70%mol a 10:90%mol
2. El copolímero de la reivindicación 1, en donde la relación de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno versus unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero es de 50:50%mol a 30:70%mol.
3. Un método para prevenir la incrustación biológica sobre un artículo de fabricación que comprende aplicar el copolímero de las reivindicaciones 1 o 2 al artículo de fabricación.
4. El método de la reivindicación 3 en donde el artículo de fabricación se selecciona del grupo que consiste en un barco, un buque, un submarino, un cable submarino, una plataforma de perforación mar adentro y un puente.
5. El método de la reivindicación 4 en donde el artículo de fabricación está por lo menos parcialmente sumergido en el agua.
6. Un proceso para sintetizar copolímeros que consisten en unidades de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y unidades de fluoruro de vinilideno que comprende hacer reaccionar monómeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno en un medio de reacción, en donde dichos monómeros de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y monómeros de fluoruro de vinilideno se polimerizan mediante polimerización en emulsión acuosa y en donde la relación de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno versus unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero es de 90:10%mol a 10:90%mol; o de 90:10%mol a 70:30%mol; o de 70:30%mol a 50:50%mol; o de 50:50%mol a 30:70%mol; o de 30:70%mol a 10:90%mol
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la relación de unidades de monómero de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno versus unidades de monómero de fluoruro de vinilideno en el copolímero es de 50:50%mol a 30:70%mol.