(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 755 169**

(51) Int. Cl.:

C08J 5/18	(2006.01)
C08J 7/04	(2006.01)
C09D 127/12	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)
C08F 214/18	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2014 PCT/US2014/016392**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14127197**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2014 E 14751752 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2956496**

(54) Título: **Fluoropolímeros que contienen un fluoromonómero copolimerizado y un comonómero de hidrocarburo funcional y artículos fabricados a partir de dichos fluoropolímeros**

(30) Prioridad:

18.02.2013 US 201361765964 P
11.02.2014 US 201414177784

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

(73) Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (50.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (50.0%)

(72) Inventor/es:

THENAPPAN, ALAGAPPAN;
AMEDURI, BRUNO;
LOPEZ, GERALD;
RAINAL, ERIC;
AJELLAL, NOUREDDINE y
MARTIN, GARY

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 755 169 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

Fluoropolímeros que contienen un fluoromonómero copolimerizado y un comonómero de hidrocarburo funcional y artículos fabricados a partir de dichos fluoropolímeros

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a fluoropolímeros que contienen un fluoromonómero copolimerizado y un comonómero de hidrocarburo funcional y a artículos fabricados a partir de dicho fluoropolímero. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a fluoropolímeros que contienen clorotrifluoroetileno ("CTFE") copolimerizado y un comonómero de hidrocarburo funcional y a películas fabricadas a partir de dichos fluoropolímeros para aplicaciones de envasado de barrera.

Antecedentes

Los fluoropolímeros muestran propiedades únicas que no se observan en otros polímeros orgánicos. Los fluoropolímeros poseen una estabilidad térmica elevada, inercia química, una inflamabilidad baja, un coeficiente de fricción bajo, una energía superficial baja, una constante dieléctrica baja, resistencia a la intemperie y propiedades de barrera a los gases. Estas propiedades de los fluoropolímeros permiten su uso en las industrias aeroespacial, automotriz, de la construcción, médica, farmacéutica y de semiconductores. No obstante, los fluoropolímeros presentan varios inconvenientes. Como homopolímeros, los fluoropolímeros son a menudo altamente cristalinos, lo que induce una solubilidad deficiente en disolventes orgánicos comunes y proporciona a los fluoropolímeros puntos de fusión relativamente altos. Además, los fluoropolímeros no se adhieren fuertemente a la mayor parte de las superficies y son conocidos por sus características antiadherentes. Como tal, el procesamiento de fluoropolímeros es difícil debido a la falta de solubilidad en el disolvente orgánico común que se utiliza generalmente para aplicar polímeros a diversos sustratos, a sus elevados puntos de fusión que tienen como consecuencia temperaturas de aplicación que pueden dañar el sustrato al que se aplican y a la falta de adhesión a sustratos comunes.

Algunos fluoropolímeros derivados de fluoromonómeros y monómeros de hidrocarburos funcionales son conocidos en la técnica y se ha descubierto que combinan las propiedades de los polímeros que contienen flúor y las propiedades de los monómeros de hidrocarburos funcionales. Dichos materiales pueden utilizarse como materiales de barrera, sensores químicos y membranas de intercambio iónico y de separación de gases. Existen tres formas principales de sintetizar fluoropolímeros que contienen grupos funcionales: (a) homopolimerización de fluoromonómeros funcionalizados, (b) copolimerización de fluoroolefinas con monómeros funcionales y (c) modificación de fluoropolímeros comunes mediante copolimerización de injerto y de bloques con monómeros funcionales. La modificación química de fluoropolímeros comunes también es posible. No obstante, debido a su limitada solubilidad y a su inercia química, existe una serie muy limitada de reactivos que puedan afectar a los fluoropolímeros, y solo un número muy limitado de grupos funcionales pueden incorporarse a los fluoropolímeros de esta forma. Además, la homopolimerización de fluoromonómeros funcionalizados es muy limitada debido a la dificultad de su síntesis y al alto coste de los fluoromonómeros funcionales.

A modo de ejemplo, la patente de Estados Unidos Nº 2.392.378 divulga la copolimerización de CTFE con etileno. Tabata et al. (J. Macromol. Sci., Parte A, 1970, 4, 801) investigaron la cinética de la copolimerización por radicales de CTFE con etileno, propileno e isobutileno. La patente de Estados Unidos Nº 5.258.447 reivindica la copolimerización de CTFE y 2-hidroxietil-alil-éter con un éster de ácido carboxílico insaturado como tercer monómero. Se informa de un recubrimiento de copolímero de CTFE y cloruro de vinilideno ("VDC") utilizado para desarrollar imágenes electrostatográficas en el documento JP 02203356 A. Se informa sobre copolímeros de CTFE-VDC como agentes de desmoldeo y fundentes en el documento JP 52121063 A y en la patente de Estados Unidos Nº 2.944.997, respectivamente. En la patente de Estados Unidos Nº 3.053.818 se divulga un terpolímero que incluye CTFE, fluoruro de vinilideno y otra fluoroolefina.

Como se ha indicado anteriormente, los fluoropolímeros a menudo encuentran aplicación en la industria farmacéutica, particularmente en aplicaciones de envasado de productos farmacéuticos. Seleccionar un material de envasado para un fármaco es una cuestión crítica para un lanzamiento exitoso al mercado. Los componentes del envase deben cumplir los requisitos funcionales para ayudar a proteger la pureza del producto durante su vida útil, y el medicamento envasado puede verse dañado si los componentes del envase no son compatibles con el fármaco. Dado que muchos ingredientes farmacéuticos activos (API) y excipientes presentes en las formulaciones de fármacos son sensibles a su entorno, existe una necesidad creciente de materiales de envasado con diferentes niveles de propiedades de barrera contra la humedad y el oxígeno.

Actualmente, el segmento de "barrera media", que se enfoca en materiales con una tasa de transmisión de vapor de agua de aproximadamente 0,3 gramos/mil/m^2-día (12 gramos/mm/m^2-día) a aproximadamente 0,8 gramos/mil/m^2-día (31 gramos/mm/m^2-día), es atendido por películas de envasado de poli(cloruro de vinilo) ("PVC") recubiertas con poli(cloruro de vinilideno) ("PVDC"). Aunque las películas de PVDC satisfacen la mayor parte de las necesidades

críticas en el envasado de medicamentos que requieren una barrera media, son frágiles, se vuelven amarillas al exponerse a la luz y liberan gas que corroe las herramientas durante el procesamiento.

También se utiliza una película de policlorotrifluoroetileno ("PCTFE") en envases de barrera media farmacéuticos y médicos. Es ópticamente transparente, químicamente inerte, no inflamable y está desprovista de plastificantes y estabilizantes. Sus propiedades superiores de barrera contra la humedad permiten la distribución mundial de productos farmacéuticos a todos los climas y entornos, incluidas las ubicaciones tropicales de la Zona 4. Además, las películas de PCTFE se laminan bien con una amplia diversidad de sustratos y se termoforman bien con equipos convencionales de envasado en blíster. Hasta la fecha, la demanda de materiales de envasado con niveles variables de barrera contra la humedad se ha cubierto principalmente con películas de PCTFE de diferentes espesores. Por ejemplo, las películas de PCTFE están disponibles en un intervalo de 15 micrómetros a 150 micrómetros. Si bien estos materiales de espesor variable pueden satisfacer las necesidades de barrera, no son rentables y su uso está restringido a aplicaciones de envasado especializadas. Además, las películas más finas son difíciles de extrudir. Una forma típica de reducir el coste de un material de envasado fabricado a partir de un polímero caro es formar estructuras multicapa en las que la película de polímero se lamina con otras películas de polímero menos caras. Tal como se ha indicado anteriormente, sin embargo, los fluoropolímeros no se adhieren fuertemente a la mayor parte de los otros polímeros. Esta propiedad es desventajosa porque la deficiente resistencia de la unión entre capas puede conducir a la deslaminación de películas multicapa. Como consecuencia, generalmente se necesitan capas adhesivas intermedias especializadas que aumentan el coste de la estructura de envasado para unir la mayor parte de las otras películas de polímero a películas de fluoropolímero.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de películas de barrera protectoras que sean transparentes y estables, que muestren buenas propiedades de barrera contra la humedad, que se termoformen fácilmente utilizando los equipos de procesamiento existentes y que puedan adherirse a otros polímeros. Además, sigue existiendo la necesidad en la técnica de películas de envasado rentables que tengan las propiedades de barrera contra la humedad que satisfagan las demandas de rendimiento presentes y futuras. Adicionalmente, otras características y particularidades deseables del objeto de la invención se harán evidentes a partir de la descripción detallada subsiguiente del objeto de la invención y las reivindicaciones adjuntas, tomadas en conjunto con los dibujos adjuntos y estos antecedentes del objeto de la invención.

Breve sumario

Se divulga una película de copolímero que incluye un primer comonómero que incluye una clorofluoroolefina y un segundo comonómero que comprende D-glucal, en la que el primer y el segundo comonómeros se copolimerizan aleatoriamente.

Se divulga una película de envasado de sustrato recubierto que incluye un sustrato que comprende poli(cloruro de vinilo) ("PVC") o poli(tereftalato de etileno) ("PET") o poli(naftalato de etileno) ("PEN") o poliimida ("PI") y un copolímero que recubre al menos una superficie del sustrato. El copolímero incluye al menos un primer y un segundo comonómeros. El primer comonómero es una clorofluoroolefina y el segundo comonómero se selecciona del grupo que consiste en: ácido itacónico, 2,3-dihidropirano, D-glucal, anhídrido maleico y mezclas de los mismos.

Se divulga un artículo envasado que incluye un artículo y una película de envasado dispuesta sobre el artículo. La película de envasado incluye al menos un primer y un segundo comonómeros. El primer comonómero es una clorofluoroolefina y el segundo comonómero comprende D-glucal. El artículo puede ser un producto farmacéutico.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describirá en adelante conjuntamente con las figuras siguientes, en las que números similares denotan elementos similares, y en las que:

la figura 1 es un espectro de RMN de ^{19}F de un copolímero de poli(CTFE-co-VDC);

la figura 2 es un espectro de RMN de ^{1}H de un copolímero de poli(CTFE-co-VDC);

la figura 3 es un espectro de RMN de ^{13}C de un copolímero de poli(CTFE-co-VDC);

la figura 4 es un espectro de RMN de ^{19}F de un copolímero de poli(CTFE-co-IA) según la presente divulgación;

la figura 5 es un espectro de RMN de ^{1}H de un copolímero de poli(CTFE-co-IA) según la presente divulgación;

la figura 6 es un espectro de RMN de ^{19}F de un copolímero de poli(CTFE-co-MA) según la presente divulgación;

la figura 7 es un espectro de RMN de ^{1}H de un copolímero de poli(CTFE-co-MA) según la presente divulgación;

la figura 8 es un espectro de RMN de ^{19}F de un copolímero de poli(CTFE-co-DHP) según la presente divulgación; y

la figura 9 es un espectro de RMN de ^{19}F de un copolímero de poli(CTFE-co-DG) según la presente divulgación.

Descripción detallada

La presente divulgación proporciona películas copoliméricas nuevas y rentables que se producen mediante la copolimerización de fluoroolefinas con monómeros de hidrocarburos funcionales de bajo coste. Las formas de realización de la presente divulgación optimizan la dilución de las fluoroolefinas con los monómeros de hidrocarburos funcionales para combinar el rendimiento y el coste de los materiales competitivos sin afectar a los otros beneficios de los fluoropolímeros. Dependiendo de la naturaleza y de la cantidad de los monómeros funcionales, estos copolímeros tienen puntos de fusión más bajos y a menudo se disuelven en disolventes orgánicos comunes. Los fluoropolímeros descritos son adecuados para su uso en una amplia diversidad de aplicaciones, incluidas, entre otras, películas de barrera para envases farmacéuticos y médicos, revestimientos para equipos de procesamiento químico, membranas de separación de gases, aislamiento de cableado, fundas de cables, mangueras, tubos, sellos, juntas y juntas tóricas, dispersiones para tratamiento textil y similares.

Los fluoropolímeros según la presente divulgación se producen mediante la copolimerización de un fluoromonómero y un comonómero de hidrocarburo funcional. En particular, el proceso de copolimerización descrito en el presente documento se lleva a cabo mediante una reacción de polimerización por radicales libres. La reacción de polimerización por radicales libres puede realizarse en masa sin ningún disolvente o en solución, en procesos acuosos tales como emulsión (incluida una miniemulsión o una microemulsión) o suspensión (incluida una minisuspensión o una microsuspensión), en cada caso con un disolvente. Preferentemente, el proceso se realiza en emulsión o en suspensión con un disolvente. En un proceso preferido, el recipiente del reactor se carga primero con un iniciador por radicales libres, un comonómero funcional y una mezcla de disolventes, después de lo cual se añade el fluoromonómero.

El término "fluoromonómero", tal como se utiliza en el presente documento, significa un alqueno polimerizable que contiene al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxi unido a un átomo de carbono que es parte del doble enlace del alqueno que se somete a polimerización. El término fluoropolímero significa un polímero derivado de la polimerización de un fluoromonómero. En el proceso de copolimerización de la presente divulgación se utilizan monómeros de clorofluoroolefina, e incluyen, por ejemplo, clorotrifluoroetileno ("CTFE"). En una forma de realización particular, el fluoromonómero es CTFE.

La expresión "comonómero de hidrocarburo funcional", tal como se utiliza en el presente documento, significa un tipo de molécula que contiene uno o más grupos funcionales unidos a un átomo de carbono que es parte del doble enlace del alqueno que experimenta la polimerización. Los monómeros de hidrocarburos funcionales incluyen: anhídrido maleico ("MA"), ácido itacónico ("IA"), 2,3-dihidropirano ("DHP") y D-glucal.

Los fluoropolímeros de la presente divulgación incluyen (a) unidades polimerizadas de un fluoromonómero y (b) unidades polimerizadas de un comonómero de hidrocarburo funcional. En algunas formas de realización, el componente (a) puede variar de aproximadamente el 1% en moles a aproximadamente el 99,9% en moles y el componente (b) puede variar de aproximadamente el 0,1% en moles a aproximadamente el 99% en moles. En una forma de realización particular, el componente (a) es de aproximadamente el 30% en moles a aproximadamente el 99% en moles y el componente (b) es de aproximadamente el 1% en moles a aproximadamente el 70% en moles. En una forma de realización particular adicional, el componente (a) es de aproximadamente el 50% en moles a aproximadamente el 99% en moles y el componente (b) es de aproximadamente el 1% en moles a aproximadamente el 50% en moles.

El término "iniciador" y las expresiones "iniciador por radicales" e "iniciador por radicales libres" se refieren a una sustancia química que es capaz de proporcionar una fuente de radicales libres, ya sea inducida espontáneamente o por exposición al calor o a la luz. Los ejemplos de iniciadores adecuados incluyen peróxidos, perésteres, peroxipivalatos, peroxidicarbonatos y compuestos azoicos. Los "iniciadores" también incluyen sistemas rédox útiles para proporcionar una fuente de radicales libres. El término "radical" y la expresión "radical libre" se refieren a una especie química que contiene al menos un electrón desapareado. El iniciador por radicales se añade a la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para iniciar y mantener la reacción de copolimerización a una velocidad de reacción deseada. El orden de adición puede variar según el proceso deseado y las características de la emulsión de látex.

El iniciador por radicales puede incluir una sal de persulfato, tal como persulfato de sodio, persulfato de potasio o persulfato de amonio. La cantidad de sal de persulfato añadida a la mezcla de reacción (con respecto al peso total de comonómero añadido a la mezcla de reacción) puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 0,002 a aproximadamente el 1,0 por ciento en peso. Alternativamente, el iniciador por radicales puede incluir un peróxido orgánico tal como un peróxido de alquilo, de dialquilo o de diacilo, peroxidicarbonatos y peroxiésteres o mezclas de

los mismos. Ejemplos de peróxidos de dialquilo son peróxido de di-terc-butilo (DTBP), peróxido de dibenzoílo o 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano que se pueden añadir a la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 por ciento en peso con respecto al comonómero total, y se añaden en una cantidad de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 2,5 por ciento en peso con respecto al comonómero total. Ejemplos de iniciadores de peroxidicarbonato son peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de bis(terc-butil-ciclohexilo) y peroxidicarbonato de diisopropilo, que se pueden añadir a la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2,5 por ciento en peso con respecto al comonómero total. Los iniciadores de peroxiéster incluyen peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-butilo (TBPPi) y peróxido de ácido succínico. De forma más alternativa, el iniciador por radicales puede incluir un iniciador azoico, tal como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina). De forma aún más alternativa, el iniciador por radicales puede incluir un sistema rédox. La expresión "sistema rédox" se refiere a un sistema que incluye un agente oxidante, un agente reductor y opcionalmente, un promotor como medio de transferencia de electrones. Los agentes oxidantes incluyen, por ejemplo, sales de persulfato; peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno; hidroperóxidos tales como hidroperóxido de terc-butilo e hidroperóxido de cumeno; y sales metálicas oxidantes tales como, por ejemplo, sulfato férrico. Los agentes reductores incluyen, por ejemplo, sulfoxilato de sodio-formaldehído, sulfito de sodio y potasio, ácido ascórbico, bisulfito, metabisulfito y sales metálicas reducidas. El promotor es un componente del sistema rédox que, en diferentes estados de oxidación, es capaz de reaccionar tanto con el oxidante como con el reductor, acelerando así la reacción global. Los promotores incluyen, por ejemplo, sales de metales de transición tales como sulfato ferroso. En los sistemas rédox, el agente oxidante y el agente reductor pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 0,5 por ciento en peso con respecto al comonómero total. El promotor opcional se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente el 0,005 a aproximadamente el 0,025 por ciento en peso con respecto al comonómero total.

Los iniciadores rédox preferidos son aquellos que incorporan peroxidicarbonatos de dialquilo, tales como peroxidicarbonato de dietilo, peroxidicarbonato de bis(terc-butil-ciclohexilo), peroxidicarbonatos de di-isopropilo, peroxipivalatos de alquilo tales como peroxipivalato de t-butilo y peroxipivalato de t-amilo. Más preferidos son los peróxidos de dialquilo, particularmente peróxido de t-butilo, peróxido de dibenzoílo, peroxidicarbonatos de dialquilo, particularmente peroxidicarbonatos de dietilo y de diisopropilo, y peroxipivalatos de t-alquilo, particularmente peroxipivalatos de t-butilo y de t-amilo. Los reactivos más preferidos son los iniciadores por radicales libres 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (TRIGONOX®101) y peroxipivalato de terc-butilo.

Los disolventes útiles en la reacción de copolimerización iniciada por radicales libres incluyen cualquier disolvente capaz de disolver los reactantes y el iniciador. Los disolventes adecuados incluyen no exclusivamente disolventes orgánicos convencionales tales como ésteres de fórmula R-COOR' en la que R y R' son independientemente grupos alquilo C_{1-5}, o éster OR" en el que R" es un alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y en los que R también puede ser hidrógeno. De estos disolventes orgánicos, se prefiere que R = H o CH_3 y R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7 o t-C_4H_9 y carbonatos no cíclicos. También son útiles disolventes fluorados que incluyen no exclusivamente $ClCF_2CFCl_2$ (TCTFE, conocido como CFC-113), C_6F_{14}, n-C_4F_{10} y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano. Los disolventes fluorados particularmente preferidos incluyen perfluoro-2-n-butil-tetrahidrofurano, solo o en combinación con 1,1,2-triclorotrifluoroetano (TCTFE) como codisolvente. Otros disolventes útiles incluyen no exclusivamente disolventes convencionales tales como 1,2-dicloroetano, isopropanol, butanol terciario, acetonitrilo y butironitrilo. Los disolventes preferidos son acetato de metilo, acetonitrilo, perfluoro-n-hexano, perfluoro-2-n-butil-tetrahidrofurano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y una mezcla de 1,1-dicloro-2,2,3,3-pentafluoropropano y 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano. La cantidad de disolvente utilizada en la reacción se podría determinar por parte de un experto en la técnica. Preferentemente, el disolvente se utiliza en una cantidad de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 60% en peso con respecto al peso combinado de los reactantes, el reactivo y el disolvente.

Para aumentar la solubilidad de los monómeros fluorados y los comonómeros de hidrocarburos funcionales, también se puede utilizar un codisolvente en combinación con el disolvente. Los codisolventes útiles incluyen no exclusivamente acetonitrilo, butironitrilo, acetona, alquilcetonas tales como metiletilcetona, ciclohexanona y agua. Por ejemplo, en un proceso de copolimerización en emulsión o en suspensión, se utiliza generalmente agua como medio de reacción, normalmente agua purgada con nitrógeno desionizada. A este respecto, un disolvente tal como se ha identificado anteriormente puede estar presente en el agua como codisolvente. Cuando está presente un codisolvente, el disolvente comprende preferentemente de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 70% en peso del disolvente y codisolvente combinados. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los monómeros fluorados son solo parcialmente solubles en agua, por lo que cuando el agua está presente como codisolvente, normalmente se necesita un tensioactivo, tal como, por ejemplo, un emulsionante A este respecto, los tensioactivos útiles incluyen tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos. Cuando está presente, el tensioactivo comprende preferentemente de más de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 10% en peso del sistema disolvente, es decir, el peso del disolvente solo o de una combinación de un disolvente y un codisolvente, de forma más preferida de más de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 5% en peso, y de la forma más preferida de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 3% en peso del sistema disolvente. Los tensioactivos preferidos son tensioactivos aniónicos, particularmente tensioactivos aniónicos perfluorados. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos perfluorados adecuados incluyen perfluorooctanoato de amonio, carboxilatos de alquil/aril-amonio (metal) perfluorados y sulfonatos de alquil/aril-litio (metal) perfluorados en los que el grupo alquilo tiene de aproximadamente 1 a

aproximadamente 20 átomos de carbono, y copolímeros anfifílicos basados en poli(óxido de etileno). Los tensioactivos adecuados también incluyen tensioactivos iónicos o no iónicos fluorados, tensioactivos basados en hidrocarburos tales como los alquilbencenosulfonatos o mezclas de cualquiera de los anteriores.

También se pueden utilizar tensioactivos en combinación con los comonómeros para proporcionar mayor estabilidad a la emulsión polimérica. Los ejemplos de tensioactivos son tensioactivos de hidrocarburos no fluorados, tensioactivos de siloxano o una combinación de los mismos. Por ejemplo, los monómeros se pueden utilizar en combinación con dodecilsulfato de sodio, dodecilbencenosulfonato de sodio (SDDBS), octilsulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio y lauril-éter-sulfato de sodio, entre otros.

Se pueden añadir opcionalmente agentes de transferencia de cadena al proceso de polimerización para regular el peso molecular del producto. Se pueden añadir a una reacción de polimerización en una única porción al comienzo de la reacción, o de forma incremental o continua a lo largo de la reacción. La cantidad y el modo de adición de un agente de transferencia de cadena dependen de la actividad del agente de transferencia de cadena particular empleado, y del peso molecular deseado del producto polimérico. La cantidad de agente de transferencia de cadena añadida a la reacción de polimerización es de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 5 por ciento en peso, por ejemplo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2 por ciento en peso con respecto al peso total de comonómero añadido a la mezcla de reacción. Los compuestos oxigenados tales como alcoholes, carbonatos, cetonas, ésteres y éteres pueden servir como agentes de transferencia de cadena. Un ejemplo de un compuesto oxigenado útil como agente de transferencia de cadena incluye alcohol isopropílico. Otras clases de compuestos que pueden servir como agentes de transferencia de cadena incluyen, por ejemplo, halocarbonos e hidrohalocarbonos, tales como clorocarbonos. Los alcanos tales como el etano y el propano también pueden operar como agentes de transferencia de cadena.

La mezcla de reacción de polimerización puede contener opcionalmente un agente tampón para mantener un pH controlado a lo largo de la reacción de polimerización. El pH se controla dentro del intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8, para minimizar el desarrollo de color no deseado en el producto. Los agentes tampón pueden incluir ácidos orgánicos o inorgánicos o sales de metales alcalinos de los mismos, o bases o sales de dichos ácidos orgánicos o inorgánicos, que tienen al menos un valor de pKa en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 10, por ejemplo de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 9,5. Los agentes tampón incluyen, por ejemplo, tampones de fosfato y tampones de acetato. Un "tampón de fosfato" es una sal o una mezcla de sales de ácido fosfórico. Un "tampón de acetato" es una sal de ácido acético.

La adición de una cera de parafina o un aceite de hidrocarburo a la reacción sirve como antiincrustante para minimizar o prevenir las adherencias de polímeros a los componentes del reactor. Cualquier cera o aceite de hidrocarburo saturado de cadena larga puede realizar esta función. La cantidad de aceite o cera añadida al reactor es una cantidad que sirve para minimizar la formación de adherencias de polímeros a los componentes del reactor. La cantidad es generalmente proporcional al área superficial interior del reactor y puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 mg por centímetro cuadrado de área superficial interior del reactor.

La temperatura utilizada para la copolimerización puede variar dependiendo del sistema iniciador elegido. La temperatura de copolimerización, en una forma de realización, es de aproximadamente 30 ºC a aproximadamente 130 ºC, por ejemplo de aproximadamente 60 ºC a aproximadamente 100 ºC. La presión utilizada para la copolimerización puede variar de aproximadamente 200 kPa a aproximadamente 20.000 kPa, dependiendo de las capacidades del equipo de reacción, el sistema iniciador elegido y la selección del comonómero. Por ejemplo, la presión de polimerización es de aproximadamente 2.000 kPa a aproximadamente 10.000 kPa.

La polimerización se produce con agitación o removiendo de otra forma. La agitación puede ser constante, o puede variarse para optimizar las condiciones del proceso durante el transcurso de la polimerización. En una forma de realización, se utilizan tanto múltiples velocidades de agitación como múltiples temperaturas para controlar la reacción. El recipiente de reacción utilizado para preparar la composición descrita en el presente documento es uno que puede presurizarse y agitarse. Los autoclaves comerciales convencionales que pueden sellarse y presurizarse a las presiones de reacción requeridas (por ejemplo, superiores a 3,36 MPa (500 psig)) son adecuados. Se pueden utilizar autoclaves inclinados horizontalmente y autoclaves inclinados verticalmente.

Según una forma de realización de la presente divulgación, un reactor de polimerización presurizado equipado con un agitador y controlador de calor se carga con agua y/u otro disolvente, por ejemplo agua desionizada, uno o más monómeros de hidrocarburos funcionales y al menos un fluoromonómero. La mezcla puede contener opcionalmente uno o más de uno de entre un tensioactivo, un agente tampón, un antiincrustante o un agente de transferencia de cadena para la regulación del peso molecular del producto copolimérico.

Antes de la introducción del monómero de hidrocarburo funcional, se elimina el aire del reactor para obtener un ambiente desprovisto de oxígeno para la reacción de copolimerización. El orden en el que se ensamblan los componentes de polimerización puede variar, aunque generalmente está previsto que al menos una parte del comonómero esté presente en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la copolimerización del

fluoromonómero (por ejemplo, CTFE). Se puede alimentar una cantidad adicional de comonómero al reactor durante la reacción. En una forma de realización, se cargan en el reactor agua, iniciador, comonómero y opcionalmente tensioactivo, antiincrustante, agente de transferencia de cadena y/o tampón, y el reactor se calienta a la temperatura de reacción deseada. El fluoromonómero se alimenta después al reactor a una velocidad que proporcione una presión esencialmente constante. Alternativamente, el fluoromonómero, el comonómero y el iniciador pueden alimentarse al reactor junto con uno o más de los ingredientes opcionales. Se contemplan otras variaciones para los procesos de copolimerización, tal como se sabe en la técnica. La alimentación de comonómero se termina cuando se ha alimentado al reactor el peso deseado de comonómero. Opcionalmente se añade iniciador por radicales adicional, y la reacción se deja reaccionar durante un periodo de tiempo adecuado. La presión del reactor cae a medida que se consume el comonómero dentro del reactor.

La polimerización se realiza con agitación para asegurar un mezclado adecuado. Puede ser deseable un ajuste de la velocidad de agitación durante la polimerización para evitar la coagulación prematura de las partículas. Aunque la velocidad de agitación y el tiempo de reacción generalmente dependen de la cantidad de producto de clorofluoropolímero deseado, un experto en la técnica puede optimizar fácilmente las condiciones de la reacción sin una experimentación excesiva para obtener los resultados exigidos. La velocidad de agitación se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 800 rpm y, por ejemplo, de aproximadamente 25 a aproximadamente 700 rpm, dependiendo de la geometría del agitador y del tamaño del recipiente. El tiempo de reacción varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 horas, por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 horas.

Una vez completada la reacción de polimerización, el reactor se lleva a temperatura ambiente y el comonómero residual sin reaccionar se evacua a presión atmosférica. El medio de reacción acuoso que contiene el fluoropolímero se recupera después del reactor. El material recuperado incluye una mezcla estable de los componentes de reacción, es decir, agua, comonómero, iniciador (y/o productos de descomposición del iniciador) y sólidos de fluoropolímero. La mezcla producto que contiene el fluoropolímero se filtra, se lava con agua desionizada y se seca hasta peso constante para dar fluoropolímeros sólidos. Alternativamente, la mezcla producto que contiene el fluoropolímero se filtra para eliminar los disolventes y el producto bruto resultante se solubiliza en un disolvente orgánico y después se precipita utilizando un disolvente diferente. El producto precipitado se seca hasta peso constante para dar fluoropolímeros sólidos. El copolímero resultante incluye una ordenación aleatoria del comonómero de clorofluoroolefina y el comonómero funcional.

En una forma de realización particular, el fluoromonómero empleado en la reacción de copolimerización descrita anteriormente es CTFE. En diversas formas de realización, el monómero de hidrocarburo funcional empleado en la reacción de copolimerización descrita anteriormente comprende D-glucal. También se contemplan mezclas de dichos comonómeros funcionales para la copolimerización con una clorofluoroolefina tal como CTFE. En formas de realización particulares, el copolímero incluye los copolímeros de CTFE y D-glucal ("copolímeros de poli(CTFE-co-DG)").

Todos los materiales utilizados para fabricar los fluoropolímeros de la presente divulgación están disponibles comercialmente. Por ejemplo, CTFE está disponible de Honeywell International Inc. de Morristown, NJ. Los comonómeros funcionales IA, DHP, DG y MA se pueden obtener comercialmente de Sigma-Aldrich Co. L.L.C. de St. Louis, MO.

Tal como se ha indicado anteriormente, los fluoropolímeros descritos en el presente documento son adecuados para su uso en una amplia diversidad de aplicaciones. Utilizando el ejemplo particular de envasado farmacéutico, los fluoropolímeros descritos pueden prepararse como una película extrudida (mediante extrusión en estado fundido) o dispersarse, suspenderse o disolverse en un disolvente y la dispersión, suspensión o solución resultante puede aplicarse sobre sustratos para recubrirlos mediante recubrimiento con rodillo o por pulverización, aplicación por colada, aplicación por inmersión o aplicación con rasqueta. El disolvente se evapora posteriormente para formar una capa uniforme de fluoropolímero depositado, operación seguida de calentamiento y fusión a una temperatura superior al punto de fusión e inferior al punto de descomposición del fluoropolímero para formar una película de recubrimiento uniformemente. Los sustratos adecuados incluyen poli(cloruro de vinilo) ("PVC"), poli(tereftalato de etileno) ("PET"), poli(naftalato de etileno) ("PEN") y poliimida ("PI").

En el ejemplo de extrusión por fusión, el material termoplástico de material de copolímero bruto, a menudo proporcionado en forma de granza (pequeñas cuentas, a menudo denominadas resina en la industria), se alimenta por gravedad desde una tolva montada en la parte superior al barril de la extrusora. El material penetra a través de la garganta de alimentación (una abertura cerca de la parte posterior del barril) y entra en contacto con el tornillo. El tornillo giratorio (que normalmente gira a una velocidad de hasta 120 rpm) fuerza las cuentas de plástico hacia el interior del barril que se calienta a la temperatura de fusión deseada del polímero fundido. En la mayor parte de los procesos, se establece un perfil de calentamiento para el barril en el que tres o más zonas del calentador controladas por PID independientes aumentan gradualmente la temperatura del barril desde la parte posterior (por la que penetra el plástico) hacia la parte delantera. Esto permite que las cuentas se derritan gradualmente a medida que son empujadas a través del barril y reduce el riesgo de sobrecalentamiento, que puede provocar la degradación

del polímero. En la parte delantera del barril, el plástico fundido sale del tornillo y viaja a través de un empaquetamiento de pantalla para eliminar los contaminantes presentes en la masa fundida. Después de pasar a través de la pantalla, el polímero fundido entra en el troquel. El troquel es lo que le da al producto final su perfil y debe diseñarse de forma que el plástico fundido fluya uniformemente desde un perfil cilíndrico a la forma del perfil del producto. Se puede crear casi cualquier forma imaginable siempre que sea un perfil continuo. Posteriormente, el producto se enfría, lo que se puede lograr tirando del extrudido y llevándolo a través de un baño de agua. Puede tener lugar simultáneamente y de forma adyacente un proceso de extrusión secundario al proceso de extrusión descrito, uniéndose ambas extrusiones después de pasar a través de sus respectivos troqueles para formar un producto coextruido. Una vez que el producto se ha enfriado, se puede enrollar o cortar en trozos para su uso posterior. La extrusión en estado fundido puede proporcionarse con un espesor, por ejemplo, de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros.

En el ejemplo de sustratos recubiertos, las composiciones de fluoropolímero según la presente descripción pueden aplicarse como un líquido directamente a sustratos poliméricos adecuados por medios de recubrimiento convencionales sin necesidad de formar una película preformada. Las técnicas para producir dichos recubrimientos incluyen procedimientos convencionales de colada, inmersión, pulverización y aplicación con brocha. Cuando el recubrimiento de fluoropolímero contiene fluoropolímero en forma de dispersión, generalmente se aplica mediante colada de la dispersión sobre el sustrato, utilizando medios convencionales, tales como dispositivos de recubrimiento por pulverización, con rodillo, con cuchilla, con cortinas, por huecograbado o cualquier otro procedimiento que permita la aplicación de un recubrimiento uniforme sin estrías u otros defectos. Las aplicaciones por pulverización y con rodillo son los procedimientos de aplicación más convenientes. El espesor de recubrimiento seco de la dispersión de colada es preferentemente de entre aproximadamente 12 micrómetros y aproximadamente 250 micrómetros, preferentemente de entre aproximadamente 30 micrómetros y aproximadamente 130 micrómetros. Después de la aplicación, las soluciones o las dispersiones húmedas se secan para eliminar el disolvente y se coalescen térmicamente si es necesario para formar el recubrimiento de fluoropolímero sobre el sustrato. Con algunas composiciones en las que el fluoropolímero se encuentra en forma de solución, las formulaciones pueden aplicarse formando un recubrimiento sobre sustratos y dejarse secar al aire a temperatura ambiente. Aunque no es necesario producir una película coalescida, generalmente es deseable un calentamiento para secar el recubrimiento más rápidamente. Las temperaturas de secado se encuentran preferentemente en el intervalo de aproximadamente 25 ºC (condiciones ambientales) a aproximadamente 200 ºC (temperatura del horno - la temperatura de la película será inferior). La temperatura utilizada también debería ser suficiente para promover la interacción de los grupos funcionales del polímero adhesivo con los grupos funcionales del sustrato polimérico para proporcionar una unión segura del recubrimiento de fluoropolímero al sustrato. Esta temperatura varía ampliamente con el polímero adhesivo empleado y los grupos funcionales de sustrato y puede variar desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del horno superiores a las requeridas para la coalescencia de fluoropolímeros en forma de dispersión tal como se expone a continuación. Cuando el fluoropolímero presente en la composición se encuentra en forma de dispersión, el disolvente se puede eliminar y el fluoropolímero se calienta a una temperatura suficientemente alta para que las partículas de fluoropolímero coalescan formando una película continua. Preferentemente, el fluoropolímero presente en el recubrimiento se calienta a una temperatura de aproximadamente 150 ºC a aproximadamente 250 ºC. El disolvente utilizado preferentemente ayuda a la coalescencia, es decir, permite que se utilice una temperatura más baja para la coalescencia de la que sería necesaria si no hubiera presencia de disolvente. Por lo tanto, las condiciones utilizadas para la coalescencia del polímero variarán con el fluoropolímero utilizado, el espesor de la dispersión de colada y la película de sustrato, y otras condiciones de operación. En una forma de realización particular, la composición de recubrimiento de fluoropolímero se aplica a una película de sustrato. Preferentemente, la película de sustrato incluye una capa de imprimación que proporciona grupos funcionales que interactúan con dicho polímero adhesivo compatible para promover la unión. Preferentemente, la película de sustrato es un poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo) o un coextruido de poli(tereftalato de etileno)/poli(cloruro de vinilo). En otra forma de realización, el recubrimiento de fluoropolímero se aplica a ambas superficies de la película de sustrato. Esto se puede realizar simultáneamente en ambos lados del sustrato polimérico o, alternativamente, el sustrato recubierto se puede secar, girar hacia el lado sin recubrimiento y volver a enviar al mismo cabezal de recubrimiento para aplicar el recubrimiento en el lado opuesto de la película para lograr un recubrimiento en ambos lados de la película.

Ejemplos ilustrativos

La presente divulgación se ilustra ahora mediante los ejemplos siguientes.

Copolímero de poli(CTFE-co-VDC) - Ejemplo de referencia 1

Se preparó un copolímero de poli(CTFE-co-VDC) según la presente divulgación. El copolímero se preparó en un autoclave Hastelloy Parr de 600 ml equipado con un manómetro, un disco de ruptura y válvulas internas y de salida. El autoclave se purgó con 20 bares (2000 kPa) de presión de nitrógeno para evitar fugas. Después se aplicó un vacío de 20 mmHg (2,7 kPa) durante 15 minutos. Los reactantes, que incluyen el iniciador TBPPi (2,13 g, 9,20 mmol, 2% en moles), el comonómero VDC (3,10 g, 32 mmol, 6% en moles en la alimentación) y la mezcla de disolventes ($C_4H_5F_5$: 200 ml, agua desionizada: 200 ml), se transfirieron al autoclave a través de un embudo. Después de enfriar

en una mezcla líquida de nitrógeno/acetona, se introdujo el monómero CTFE (66 g, 567 mmol, 94% en moles) mediante doble pesaje (es decir, la diferencia de peso antes y después de alimentar el autoclave con CTFE). El reactor se calentó gradualmente a 74 ºC ($P_{máx}$ = 8 bares (800 kPa)). La reacción se detuvo después de 10-20 horas (ΔP = 2 bares (200 kPa)) y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. Después de purgar el CTFE sin reaccionar, se determinó que la conversión de CTFE era del 90%. La mezcla de reacción se filtró para eliminar los disolventes y el producto bruto resultante se solubilizó en cloroformo y después se precipitó en metanol frío. El polímero se secó a alto vacío a 60 ºC hasta peso constante para producir 23,0 gramos de copolímero de poli(CTFE-co-VDC) (33% de rendimiento) en forma de un polvo blanco.

El producto se analizó por espectroscopía de RMN de ^{19}F (figura 1), de ^{1}H (figura 2) y de ^{13}C (figura 3). Se determinó que el porcentaje molar de VDC en el copolímero era del 23% en moles mediante el uso de 2,5-diclorotrifluorobenceno como patrón externo. El análisis de permeación de vapor de agua para una placa prensada en estado fundido a 37,8 ºC y el 100% de humedad relativa reveló una tasa de intrusión de agua de 0,38 gramos/mil/m^2-día (15 gramos/mm/m^2-día). Además, el análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC) del copolímero reveló un valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 12 ºC y un valor de la temperatura de fusión (T_f) de 180 ºC.

Copolímero de poli(CTFE-co-VDC) - Ejemplo de referencia 2

Se preparó un copolímero de poli(CTFE-co-VDC) según la presente divulgación. El copolímero se preparó en un autoclave Hastelloy Parr de 600 ml equipado con un manómetro, un disco de ruptura y válvulas internas y de salida. El autoclave se purgó con 20 bares (2000 kPa) de presión de nitrógeno para evitar fugas. Después se aplicó un vacío de 20 mmHg (2,7 kPa) durante 15 minutos. Los reactantes, que incluyen el iniciador TBPPi (2,13 g, 9,2 mmol, 2% en moles), el comonómero VDC (5,80 g, 60 mmol, 10% en moles en la alimentación) y la mezcla de disolventes ($C_4H_5F_5$: 200 ml, agua desionizada: 200 ml), se añadieron al autoclave a través de un embudo. Después de enfriar en una mezcla de nitrógeno/acetona líquida, se introdujo el monómero CTFE (62,9 g, 540 mmol, 90% en moles) mediante doble pesaje (es decir, la diferencia de peso antes y después de alimentar el autoclave con CTFE). El reactor se calentó gradualmente a 74 ºC (Pmáx = 5 bares (500 kPa)). La reacción se detuvo después de 20 horas, y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. Después de purgar el CTFE sin reaccionar, se determinó que la conversión de CTFE era del 50%. La mezcla de reacción se filtró para eliminar los disolventes, y el producto bruto resultante se solubilizó en cloroformo y después se precipitó en metanol frío. El polímero se secó a alto vacío a 60 ºC hasta peso constante para producir 18,5 gramos de copolímero de poli(CTFE-co-VDC) (rendimiento del 27%) en forma de un polvo blanco.

El producto se analizó por espectroscopía de RMN de ^{1}H, de ^{13}C y de ^{19}F. Se determinó que el porcentaje molar de VDC en el copolímero era del 38% en moles.

Copolímero de poli(CTFE-co-VDC) - Ejemplo de referencia 3

Se preparó un copolímero de poli(CTFE-co-VDC) según la presente divulgación. El copolímero se preparó en un autoclave Hastelloy Parr de 600 ml equipado con un manómetro, un disco de ruptura y válvulas internas y de salida. El autoclave se purgó con 20 bares (2000 kPa) de presión de nitrógeno para evitar fugas. Después se aplicó un vacío de 20 mmHg (2,7 kPa) durante 15 minutos. Los reactantes, que incluyen el iniciador TBPPi (2,13 g, 9,2 mmol, 2% en moles), el comonómero VDC (1,20 g, 12 mmol, 2% en moles en la alimentación) y la mezcla de disolventes ($C_4H_5F_5$: 100 ml, agua desionizada: 300 ml), se transfirieron al autoclave a través de un embudo. Después de enfriar en una mezcla líquida de nitrógeno/acetona, se introdujo el monómero CTFE (68,5 g, 588 mmol, 98% en moles) mediante doble pesaje (es decir, la diferencia de peso antes y después de alimentar el autoclave con CTFE). El reactor se calentó gradualmente a 74 ºC (Pmáx = 8 bares (800 kPa)). La reacción se detuvo después de 20 horas y el autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente. Después de purgar el CTFE sin reaccionar, se determinó que la conversión de CTFE era del 78%. La mezcla de reacción se filtró para eliminar los disolventes, y el producto bruto resultante se solubilizó en cloroformo y después se precipitó en metanol frío. El polímero se secó a alto vacío a 60 ºC hasta peso constante para producir 39,0 gramos de copolímero de poli(CTFE-co-VDC) (56% de rendimiento) en forma de un polvo blanco.

El producto se analizó por espectroscopía de RMN de ^{1}H, de ^{13}C y de ^{19}F. Se determinó que el porcentaje molar de VDC en el copolímero era del 16% en moles. El análisis de permeación de vapor de agua para una placa prensada en estado fundido a 37,8 ºC y el 100% de humedad relativa reveló una tasa de intrusión de agua de 0,26 gramos/mil/m^2-día (10 gramos/mm/m^2-día).

Copolímero de poli(CTFE-co-VDC) - Ejemplo de referencia 4

Se preparó un copolímero de poli (CTFE-co-VDC) según la presente divulgación. El copolímero se preparó en un autoclave Hastelloy Parr de 600 ml equipado con un manómetro, un disco de ruptura, y válvulas internas y de salida. El autoclave se purgó con 30 bares (3000 kPa) de presión de nitrógeno para evitar fugas. Después se aplicó un vacío de 20 mmHg (2,7 kPa) durante 15 minutos. Se transfirieron al autoclave los reactantes siguientes a través de

un embudo: VDC (1,26 g, 13,3 mmol, 3% en moles), $(NH_4)_2S_2O_8$ (2,1 gramos en 10 ml de agua desionizada), $Na_2S_2O_5$ (1,7 gramos en 10 ml de agua desionizada), $FeSO_4.7HO$ (1,5 gramos en 10 ml de agua desionizada), H_2SO_4 (1,5 gramos en 10 ml de agua desionizada) y agua desionizada (460 ml). Después de enfriar el autoclave en nitrógeno líquido, se introdujo CTFE (49 g, 420 mmol, 97% en moles) mediante doble pesaje (es decir, la diferencia de peso antes y después de alimentar el autoclave con CTFE). El reactor se calentó hasta 40 ºC ($P_{máx}$ = 10 bares (1000 kPa)). La reacción se detuvo después de 20 horas (ΔP = 0 bar (0 kPa)) y después el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. Después de purgar el CTFE sin reaccionar (5 g), la mezcla del producto se separó por filtración y el sólido resultante se secó a alto vacío a 80 ºC durante 24 horas hasta peso constante para producir 37,7 gramos de un polvo blanco (75% rendimiento).

El espectro de RMN para el copolímero no se registró debido a la falta de solubilidad del polímero en la mayor parte de los disolventes orgánicos. El análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC) del copolímero reveló un valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 30 ºC y un valor de la temperatura de fusión (T_f) de 220 ºC. El análisis elemental indicó que el copolímero consistía en el 44,74% de F, el 30,01% de Cl y el 19,86% de C, siendo la relación de %F/%Cl de 1,49.

Copolímero de poli(CTFE-co-IA)

La copolimerización por radicales de CTFE con IA según la presente divulgación se llevó a cabo en un autoclave Hastelloy Parr de 600 ml equipado con un manómetro, un disco de ruptura y válvulas internas y de salida. El autoclave se purgó con 30 bares (3000 kPa) de presión de nitrógeno para evitar fugas. Después se aplicó un vacío de 20 mmHg (2,7 kPa) durante 15 minutos. Se transfirieron al autoclave a través de un embudo los reactantes siguientes: IA (4,20 g, 0,032 mol), TBPPi (2% en moles) y la mezcla de disolventes ($C_4H_5F_5$: 200 ml, agua desionizada: 200 ml). Después de enfriar el autoclave en una mezcla líquida de nitrógeno/acetona, se introdujo CTFE (50,0 g, 429 mol, 93 mol%) mediante doble pesaje (es decir, la diferencia de peso antes y después de alimentar el autoclave con CTFE). El reactor se calentó hasta 74 ºC ($P_{máx}$ = 10 bares (1000 kPa)). La reacción se detuvo después de 20 horas (ΔP = 2 bares (200 kPa)), y después el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. Después de purgar los compuestos volátiles, la mezcla del producto proporcionó 24,3 gramos de copolímero de poli(CTFE-co-IA).

El producto se analizó por espectroscopía de RMN de ^{19}F y de ^{1}H. La presencia de CTFE se evidenció mediante una señal centrada a -110 ppm en el espectro de RMN de ^{19}F (figura 4). Además, la presencia de díadas CTFE-CTFE se demostró por la señal centrada a -127 ppm. La incorporación de IA se evidenció por las señales a 2,5 ppm y a 1,2 ppm en el espectro de RMN de ^{1}H (figura 5). El porcentaje molar de IA incorporado (12% en moles) se determinó por medio de los espectros de RMN de ^{1}H y ^{19}F utilizando 2,5-diclorobenzotrifluoruro como patrón externo. El análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC) del copolímero reveló un valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 24 ºC y un valor de la temperatura de fusión (T_f) de 160 ºC. El análisis de permeación de vapor de agua para una placa prensada en estado fundido a 37,8 ºC y el 100% de humedad relativa reveló una tasa de intrusión de agua de 0,40 gramos/mil/m^2-día (16 gramos/mm/m^2-día).

Copolímero de poli(CTFE-co-MA)

Se empleó un autoclave de 600 ml para la copolimerización por radicales libres de CTFE y anhídrido maleico. El autoclave se presurizó con 30 bares (3000 kPa) de nitrógeno durante 1 hora para verificar si había fugas. Después, se operó un vacío de 0,004 mbar (4 x 10^{-4} kPa) durante 30 min. Se añadió anhídrido maleico en una cantidad de 17,2 gramos a 40 gramos de agua para su disolución. La solución de MA en agua se transfirió al autoclave (al vacío). Se diluyeron 3,62 gramos de TBPPi en 20 gramos de $C_4H_5F_5$. Esta solución de TBPPi en $C_4H_5F_5$ se transfirió al autoclave (al vacío). Además, se transfirieron 340 gramos del disolvente $C_4H_5F_5$ al autoclave (al vacío). La válvula del autoclave se cerró y se congeló en una mezcla de acetona/nitrógeno líquido. El autoclave se enfrió a -50 ºC. Después se añadieron 107 gramos de CTFE. Se permitió que el autoclave volviera a la temperatura ambiente. Después, el autoclave se calentó progresivamente a 74 ºC, llevando a cabo un perfil de calentamiento que incluía un equilibrio de 2 minutos a 40 ºC, 50 ºC, 60 ºC y 70 ºC. Después de 20 horas de tiempo de reacción a 74 ºC, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y a continuacióln se dispuso en un baño de hielo. El autoclave, a continuación, se abrió y se evacuó. Después de evaporar el disolvente, la mezcla de reacción se disolvió en cloroformo, se precipitó a partir de pentano frío y después se aisló en isopropanol frío. El producto se secó hasta peso constante para dar 42,0 gramos de polvo blanco (40% de rendimiento).

La presencia de CTFE y MA se confirmó mediante espectros de RMN de ^{1}H y ^{19}F (figuras 6 y 7, respectivamente). Se calculó que la cantidad de MA incorporada en el copolímero era del 17% a partir de los espectros de RMN de ^{1}H y ^{19}F utilizando 2,5-diclorobenzotrifluoruro como patrón externo. El copolímero se disolvió en cloroformo y la solución resultante se utilizó para trazar una película sobre un sustrato de PET. La película, que era opaca a temperatura ambiente, se volvió transparente después de calentarla a 200 ºC. El análisis de permeación de vapor de agua para una película de recubrimiento (0,39 mil (9,9 x 10^{-4} mm) de espesor) a 37,8 ºC y el 100% de humedad relativa reveló una tasa de intrusión de agua de 0,76 gramos/mil/100 in^2-día (464 gramos/mm/m^2-día).

Copolímero de poli(CTFE-co-DHP) (en el que DHP significa dihidropirano)

Se realizó una copolimerización por radicales de CTFE (90% en moles en la alimentación) con DHP iniciada por 2% en moles de peroxipivalato de terc-butilo (TBPPi) a 74 ºC en un autoclave de 600 ml. La copolimerización por radicales produjo 3 gramos (5% en peso) de un sólido de color blanco-gris. La presencia de CTFE se evidenció por las señales centradas a -108 ppm (CF_2) y a -126 ppm (CFCl) en el espectro de RMN de ^{19}F (figura 8). Además, la presencia de díadas CTFE-CTFE se demostró por la señal centrada a -128 ppm.

Copolímero de poli(CTFE-co-DG) (en el que DG significa D-glucal)

Se llevó a cabo una copolimerización por radicales de CTFE (98% en moles en la alimentación) con D-glucal iniciada por 2% en moles de peroxipivalato de tercbutilo (TBPPi) a 74 ºC en un autoclave de 600 ml. La copolimerización por radicales produjo 8 gramos (16% en peso) de un sólido amarillo. La presencia de CTFE se evidenció por las señales centradas a -108 ppm (CF_2) y a -126 ppm (CFCl) en el espectro de RMN de ^{19}F (figura 9). Además, la presencia de díadas CTFE-CTFE se demostró por la señal centrada a -128 ppm.

Copolímero de poli(CTFE-co-HPAc) (en el que HPAc significa acrilato de 2-hidroxipropilo) (Referencia)

El copolímero se preparó en un autoclave de 1 litro equipado con un manómetro, un disco de ruptura, y válvulas internas y de salida y se purgó con 30 bares (3000 kPa) de presión de nitrógeno para evitar fugas. Después se operó un vacío de 20 mmHg (2,7 kPa) durante 15 minutos. Se añadieron los reactantes siguientes al autoclave: 330 g de agua desionizada, $K_2S_2O_8$ (1,4 gramos en 56 gramos de agua desionizada), $Na_2S_2O_5$ (2,18 gramos en 60 gramos de agua desionizada), $FeSO_4$.7HO (0,76 gramos en 10 ml de agua desionizada), H_2SO_4 (0,47 gramos en 10 ml de agua desionizada) y 1,6 gramos de acrilato de 2-hidroxipropilo disuelto en 10 gramos de agua desionizada. Después de enfriar el autoclave en nitrógeno líquido, se introdujo CTFE (155 g, 1,33 mol, 99 % en moles) mediante doble pesaje (es decir, la diferencia de peso antes y después de alimentar el autoclave con CTFE). El reactor se calentó hasta 38 ºC ($P_{máx}$ = 10 bar (1000 kPa)). La reacción se detuvo después de 5 horas y después el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. Después de purgar el CTFE sin reaccionar, la mezcla producto se filtró y el sólido resultante se secó a alto vacío a 80 ºC durante 24 horas hasta peso constante para producir un polvo blanco con un rendimiento del 85%.

El análisis de permeación de vapor de agua para una placa prensada en estado fundido a 37,8 ºC y el 100% de humedad relativa reveló una tasa de transmisión de vapor de agua de 0,004 gramos/100 in^2-día (6 x 10^{-2} gramos/m^2-día). La misma placa prensada en estado fundido a 23 ºC y el 1% de humedad relativa muestra una tasa de transmisión de oxígeno de 2,1 cc/100 in^2-día (33 gramos/m^2-día).

Como tal, en el presente documento se describen formas de realización de fluoropolímeros adecuados para su uso en una amplia diversidad de aplicaciones. Los fluoropolímeros son ópticamente transparentes, químicamente inertes, no inflamables y están desprovistos de plastificantes y estabilizantes. Los fluoropolímeros muestran propiedades superiores de barrera contra la humedad. Además, los fluoropolímeros descritos se termoforman fácilmente utilizando el equipo de procesamiento existente y pueden adherirse a otros polímeros.

REIVINDICACIONES

1. Una película de copolímero que comprende

un primer comonómero que comprende una clorofluoroolefina; y

un segundo comonómero que comprende D-glucal,

en la que el primer y el segundo comonómeros están copolimerizados aleatoriamente.

2. La película de copolímero de la reivindicación 1, en la que el primer comonómero comprende clorotrifluoroetileno.

3. Un artículo envasado que comprende

un artículo; y

una película de envasado dispuesta alrededor del artículo, en el que la película de envasado es una película según la reivindicación 1.

4. El artículo envasado de la reivindicación 3, siendo el artículo un producto envasado farmacéutico.

5. Una película de envasado de sustrato recubierto que comprende:

un sustrato que comprende poli(cloruro de vinilo) (PVC) o poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(naftalato de etileno) (PEN) o poliimida; y

un copolímero que recubre al menos una superficie del sustrato, comprendiendo el copolímero al menos un primer y un segundo comonómeros, en el que el primer comonómero es una clorofluoroolefina y en el que el segundo comonómero se selecciona del grupo que consiste en: ácido itacónico, 2,3-dihidropirano, D-glucal, anhídrido maleico y sus mezclas.

6. El uso de la película de copolímero de la reivindicación 1 como envase para un producto farmacéutico.

FIG 1. Espectro de RMN de ^{19}F para copolímero poli(CTFE-*co*-VDC) en $CDCl_3$

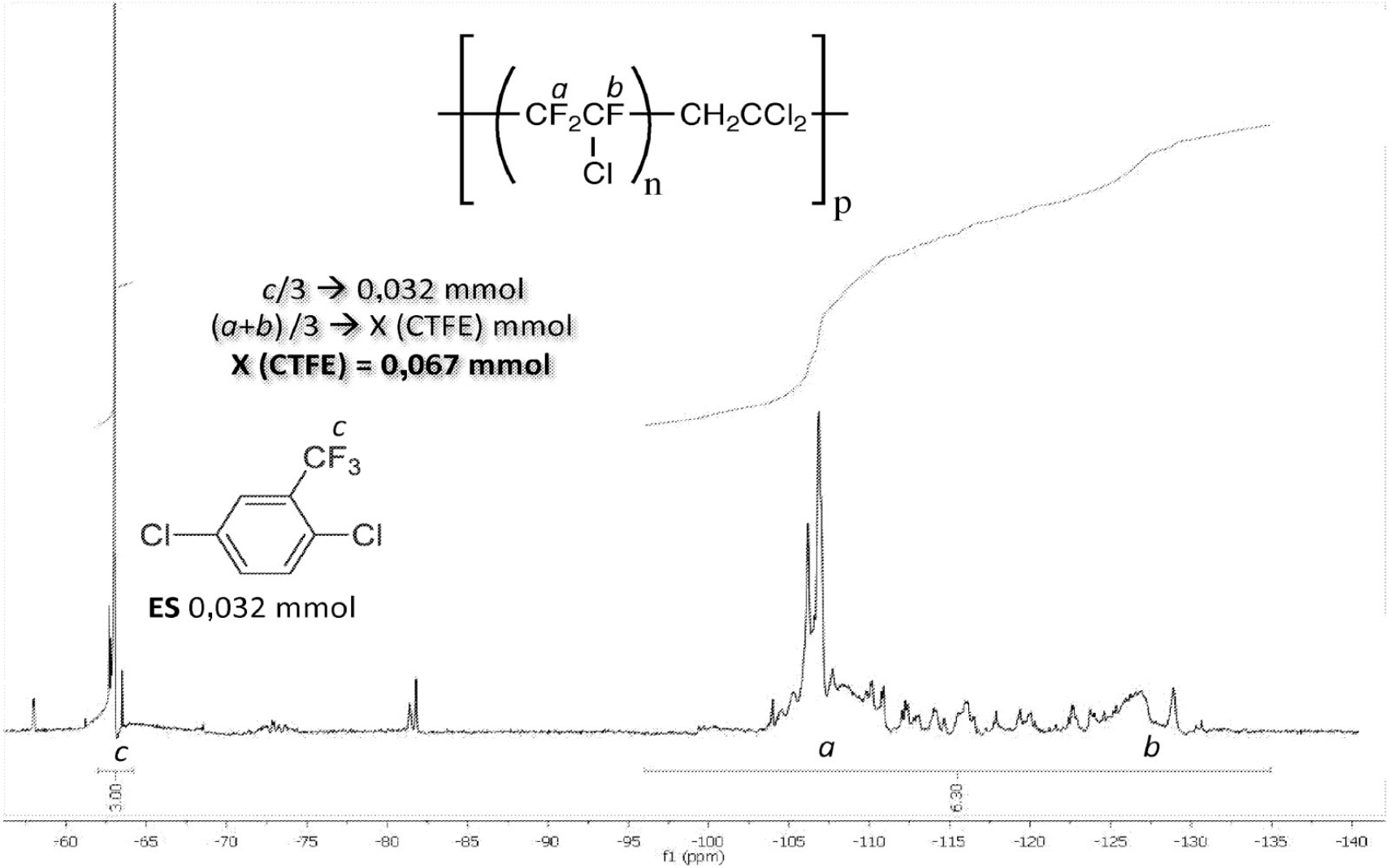

FIG 2. Espectro de RMN de ^1H para copolímero poli(CTFE-*co*-VDC) en $CDCl_3$

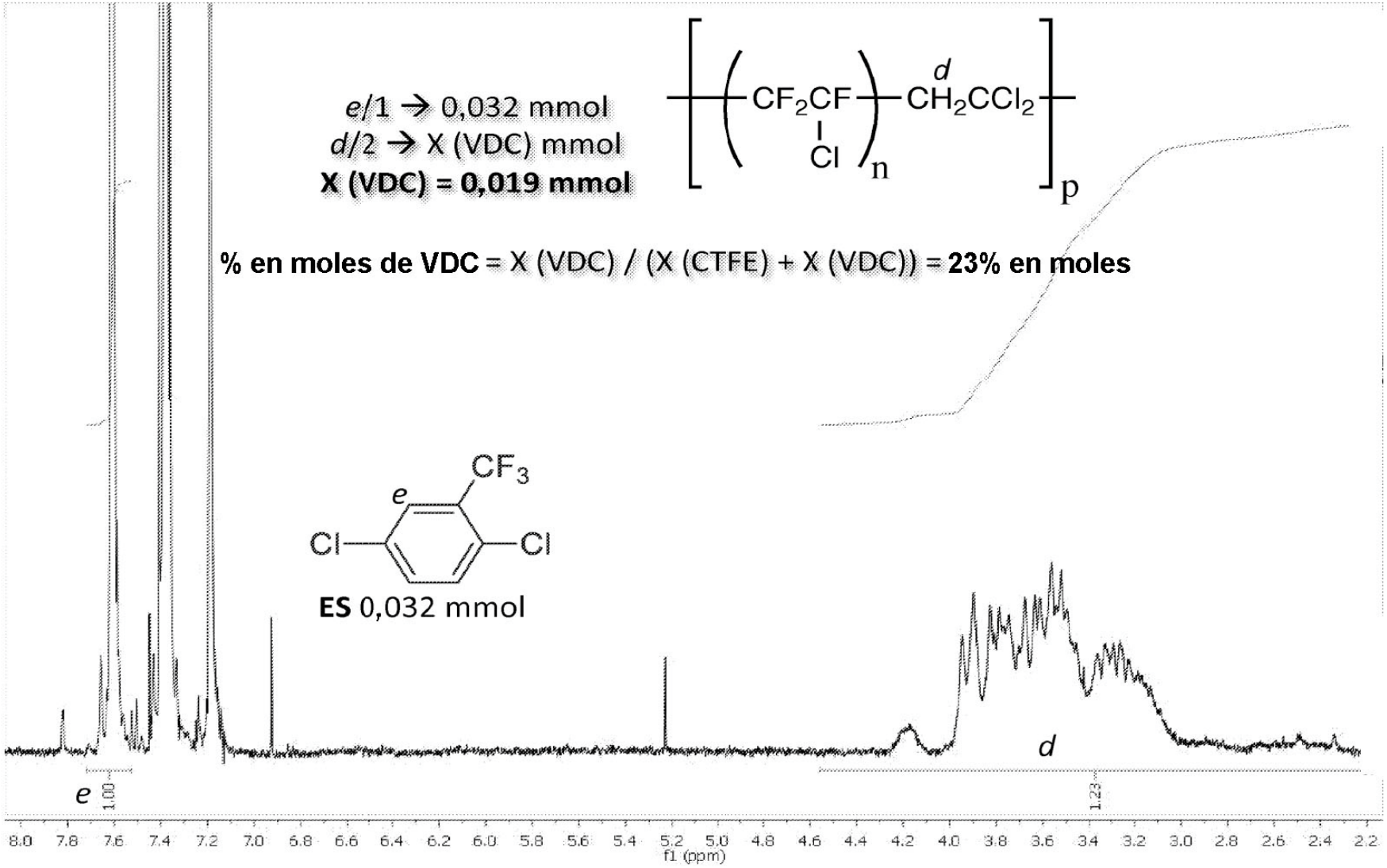

FIG 3. Espectro de RMN de ^{13}C para copolímero poli(CTFE-*co*-VDC) en $CDCl_3$

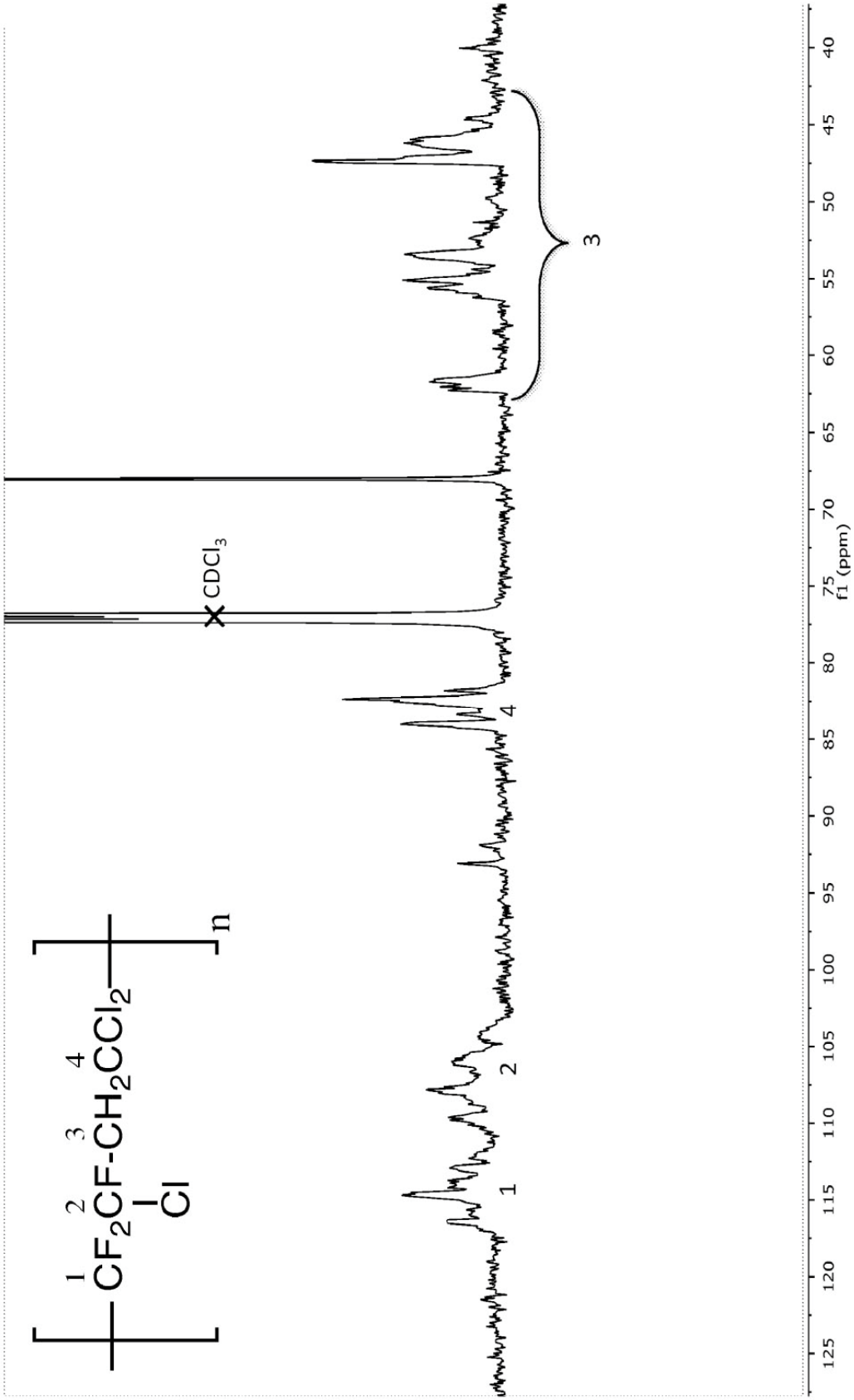

FIG 4. Espectro de RMN de ^{19}F para copolímero poli(CTFE-*co*-IA) en $CDCl_3$

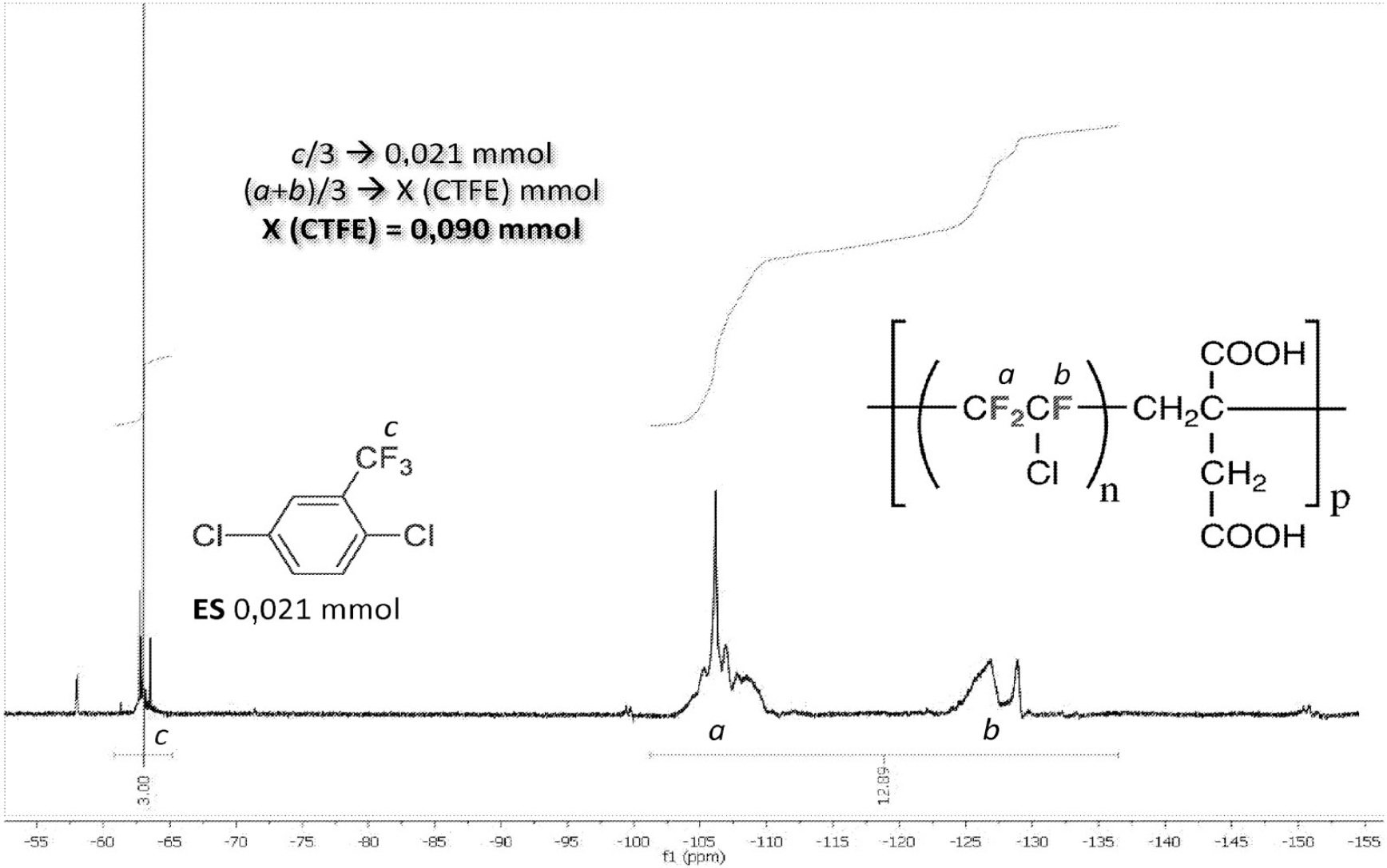

FIG 5. Espectro de RMN de ^{1}H para copolímero poli(CTFE-*co*-IA) en $CDCl_3$

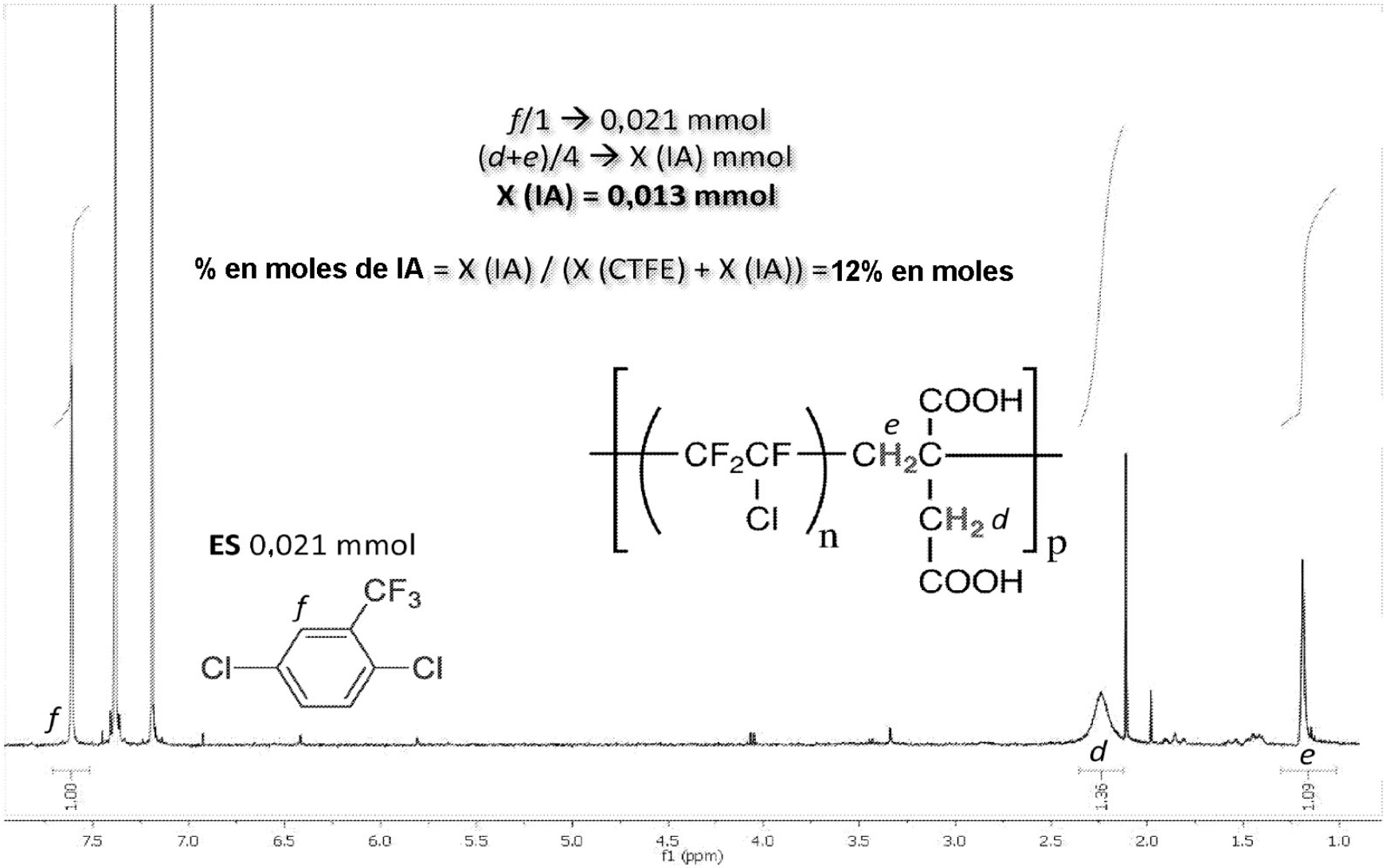

FIG 6. Espectro de RMN de ^{19}F para copolímero poli(CTFE-*co*-MA) en DMF-*d7*

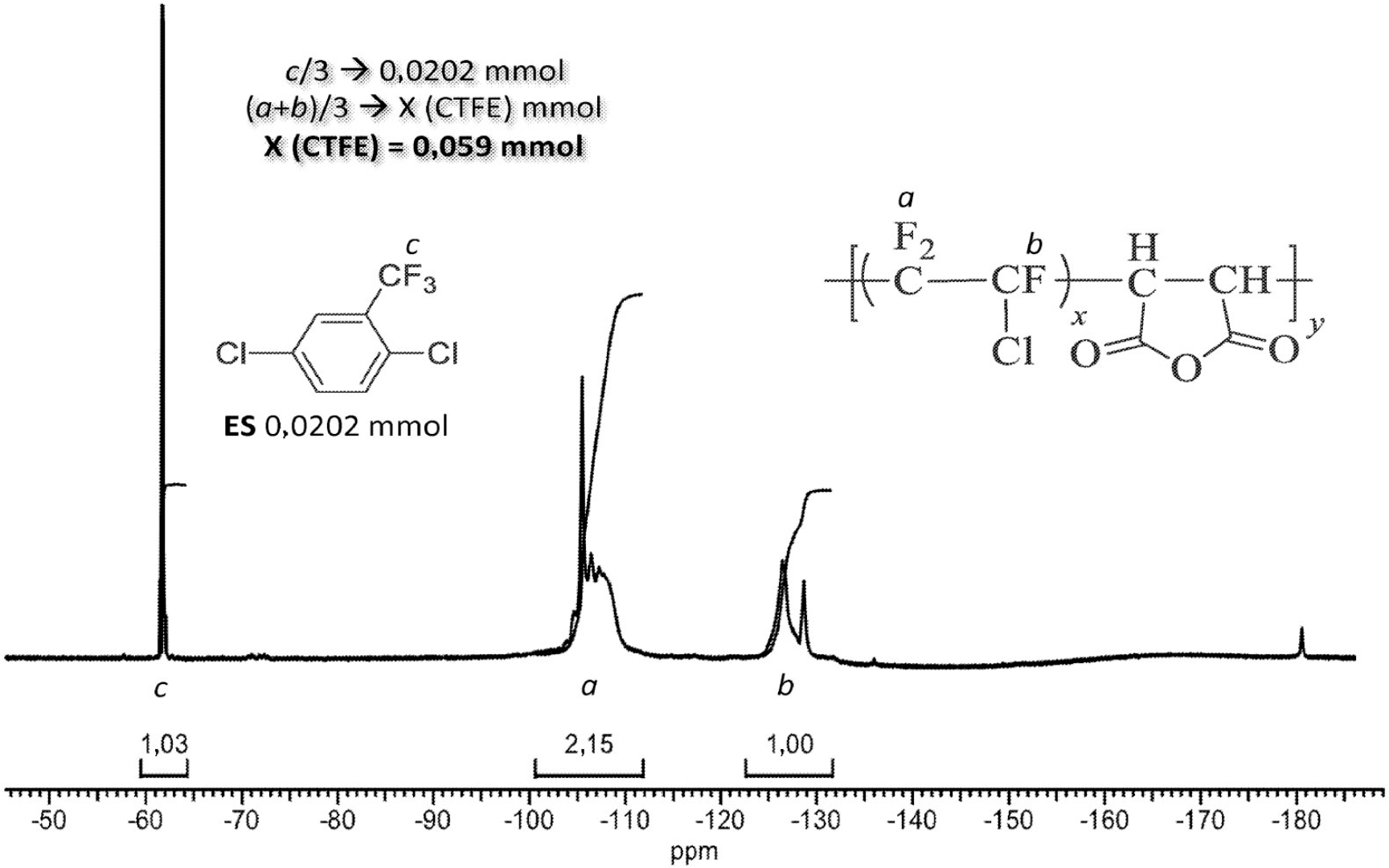

FIG 7. Espectro de RMN de ^{1}H para copolímero poli(CTFE-*co*-MA) en DMF-*d*7

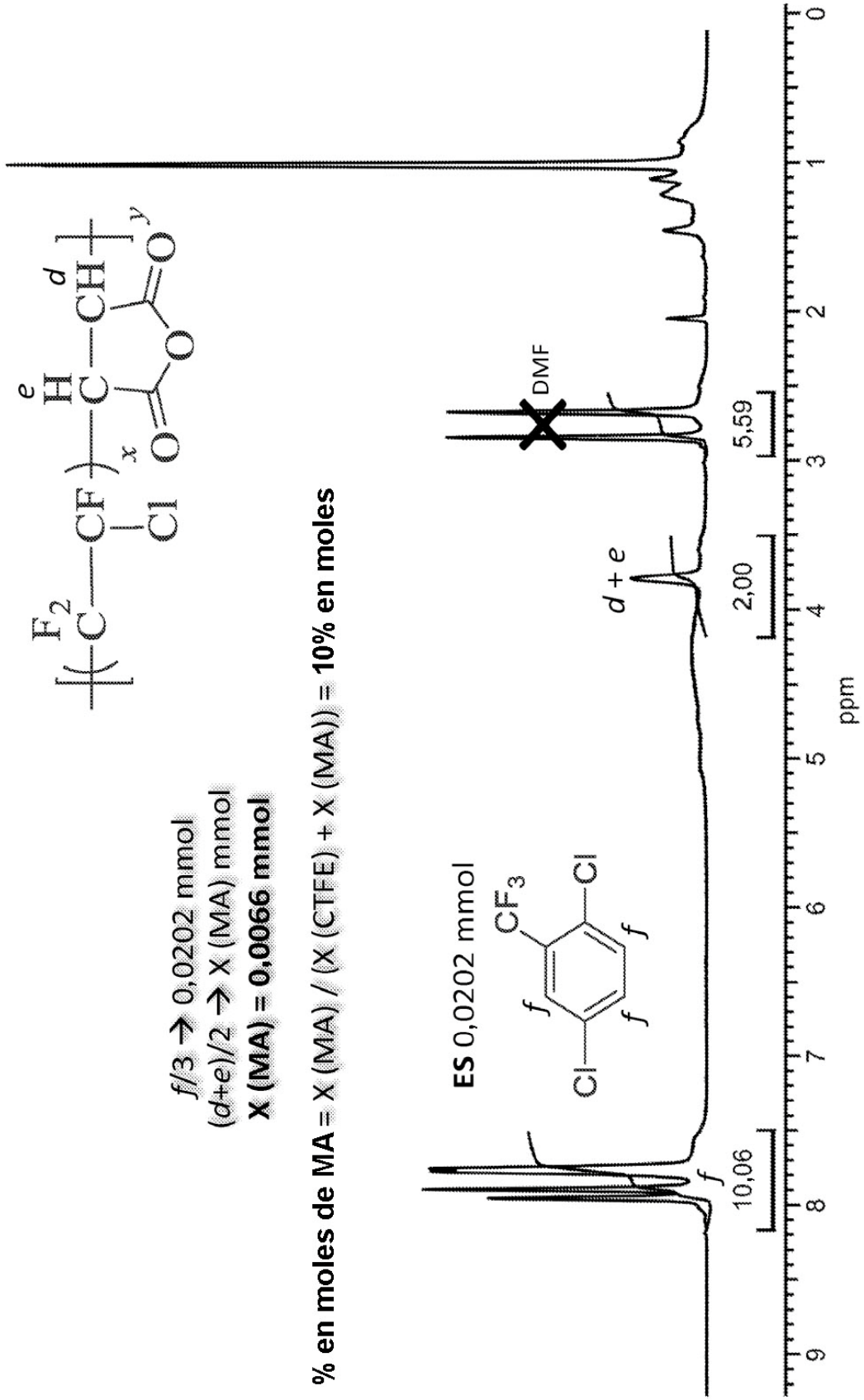

FIG 8. Espectro de RMN de ^{19}F para copolímero poli(CTFE-*co*-DHP) en $CDCl_3$

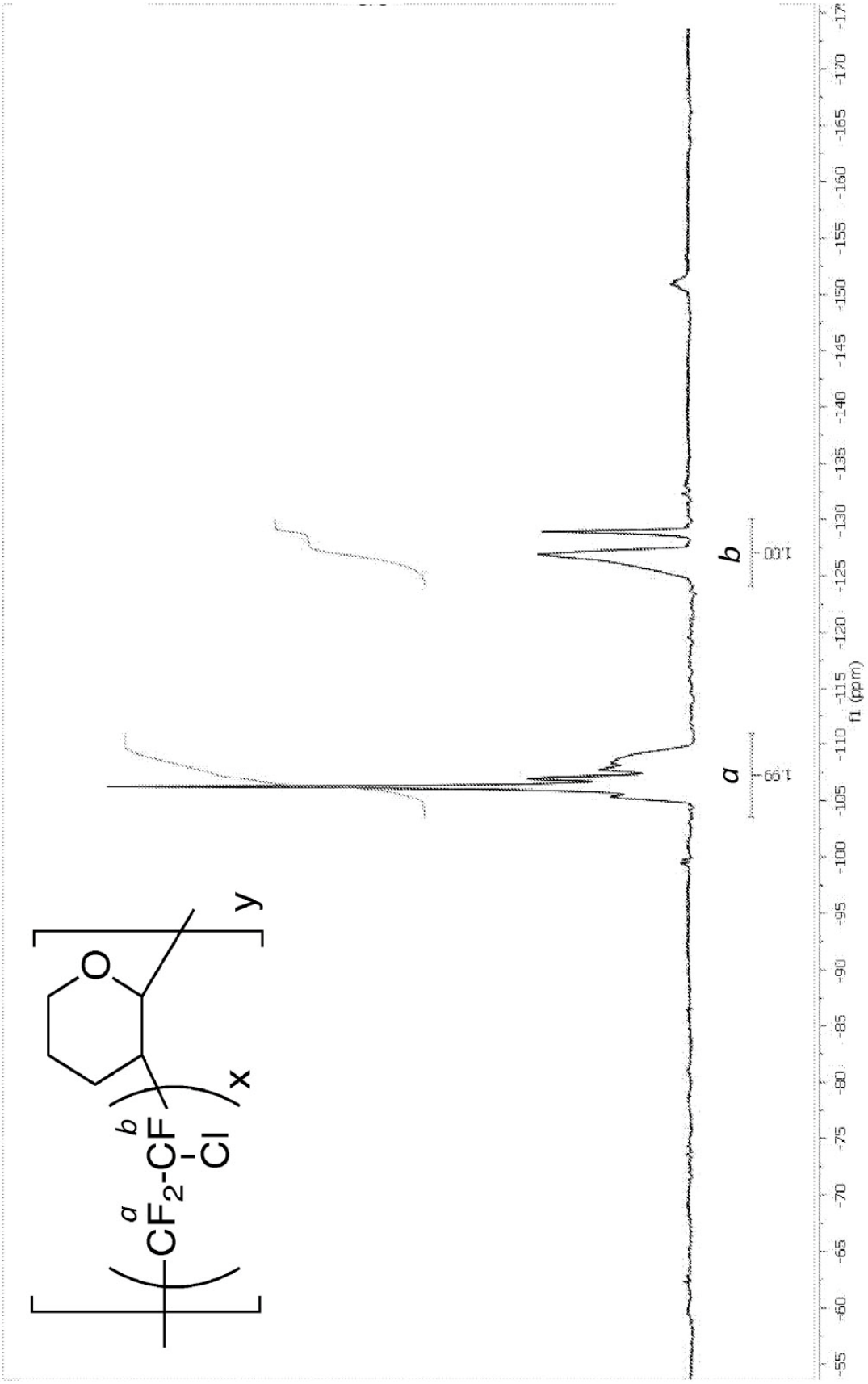
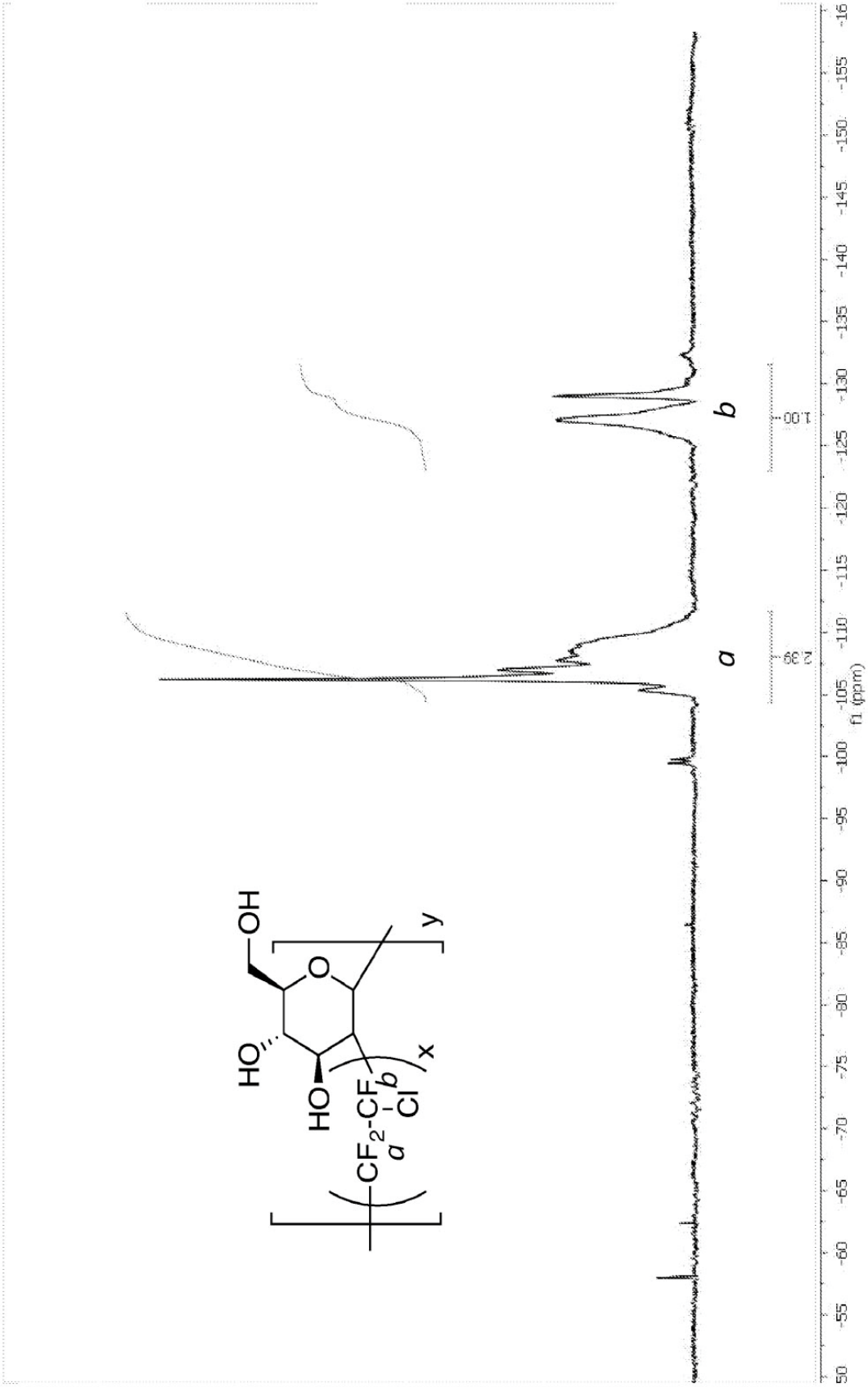
FIG 9. Espectro de RMN de ^{19}F para copolímero poli(CTFE-*co*-DG) en $CDCl_3$