

(12)



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



①Número de publicación: 2 787 602

51 Int. Cl.:

C08F 214/18 (2006.01) C08F 214/26 (2006.01) C08F 216/00 (2006.01) C08F 218/00 (2006.01)

C08F 218/00

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 23.09.2014 PCT/US2014/056879

(87) Fecha y número de publicación internacional: 30.04.2015 WO15060970

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 23.09.2014 E 14856646 (6) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.03.2020 EP 3060590

(54) Título: Fluorocopolímero curable formado a partir de tetrafluoropropeno

(30) Prioridad:

22.10.2013 US 201361894146 P 20.08.2014 US 201414463747

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 16.10.2020 (73) Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%) 115 Tabor Road Morris Plains, NJ 07950, US

(72) Inventor/es:

JIANG, WANCHAO; FENG, SHIJUN; ZHANG, SIYUAN; LIN, YUN y POSS, ANDREW

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

#### Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

# **DESCRIPCIÓN**

Fluorocopolímero curable formado a partir de tetrafluoropropeno

## Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

La presente solicitud reivindica prioridad de la solicitud provisional de EE.UU. con número de serie 61/894,146, presentada el 22 de Octubre de 2013, cuya divulgación se incorpora aquí como referencia. La solicitud provisional '146 está relacionada con la aplicación de EE.UU. No. 13/645,444, presentada el 4 Oct., 2012, la aplicación de EE.UU. No. 13/645,437, presentada el 4 Oct., 2012, de la solicitud provisional de EE.UU. No. 61/543,780, presentada el 5 Oct., 2011 y la solicitud provisional de EE.UU. No. 61/543,714, presentada el 5 Oct., 2011, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

#### 10 Campo de la invención

5

20

40

50

La presente invención se refiere en general a nuevos copolímeros curables formados, al menos en parte, a partir de tetrafluoropropeno. Más específicamente, la presente invención se refiere a copolímeros curables formados en parte a partir de material monomérico que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>, "HFO-1234yf") y/o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>, "HFO-1234ze"), y a composiciones y usos de los mismos.

### 15 Antecedentes de la invención

Los fluoropolímeros como el politetrafluoroetileno (PTFE), el policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y el fluoruro de polivinilideno (PVDF) son bien conocidos por tener una excelente resistencia térmica, química y a la intemperie, junto con propiedades favorables como resistencia al agua y al aceite. Desafortunadamente, el uso de tales fluoropolímeros en recubrimientos es difícil debido a su escasa solubilidad en disolventes industriales, tales como xileno y acetato de butilo, que se usan típicamente en la industria del recubrimiento. En cambio, a menudo se deben usar disolventes más exóticos, que no solo afectan la economía de un recubrimiento, sino que también pueden presentar problemas ambientales debido, por ejemplo, a la toxicidad potencial de los disolventes exóticos.

Por consiguiente, existe la necesidad de formular recubrimientos alternativos que tengan propiedades de rendimiento superiores, pero que puedan usar disolventes industriales económicos y sean respetuosos con el medio ambiente.

Además, la polimerización de polímeros fluorados presenta una serie de desafíos, p. ej., como se detalla en la solicitud anterior con número de serie 13/645,437 (ahora publicación de Patente de EE.UU. No. 2013/0090439 A1), incorporado en el presente documento como referencia. Aunque se han descrito varios tipos de métodos de polimerización para fabricar copolímeros de tetrafluoropropeno en la solicitud anterior con número de serie 13/645,437, los solicitantes han llegado a apreciar aún más que estos métodos de polimerización tienen aspectos o limitaciones indeseables, y/o que los polímeros producidos de ese modo pueden formarse con propiedades diferentes y/o mejoradas.

En consecuencia, los solicitantes han llegado a apreciar la necesidad de desarrollar procesos mejorados para fabricar copolímeros de tetrafluoropropeno que tengan propiedades diferentes y/o mejoradas para usos en diversas aplicaciones.

### Sumario de la invención

- De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se puede formar un fluorocopolímero curable mediante copolimerización en solución de los monómeros representados por (a), (b) y (c):
  - (a) 40 a 60% en moles de tetrafluoropropeno;
  - (b) 5 a 45% de vinil éter o vinil éster o ambos, representados por la fórmula CH₂=CR1-O(C=O)xR2 y CH₂=CR3-OR4 respectivamente, en donde R1 y R3 es hidrógeno o un grupo metilo, y en donde R2 y R4 es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada o alicíclico no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; y
  - (c) 3 a 30% en moles de hidroxialquil vinil éter, representado por la fórmula CH<sub>2</sub>=C-R5-OR6,

en donde R5 es hidrógeno o un grupo metilo, y R6 es un grupo alquilo alicíclico de cadena lineal, ramificada o no sustituido que tiene grupos hidroxilo.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, el tetrafluoropropeno se selecciona de uno o ambos de HFO-1234yf y HFO-1234ze. De acuerdo con la presente invención, los solicitantes han descubierto que HFO-1234yf y HFO-1234ze respetuosos con el medio ambiente pueden, cada uno y en combinación, emplearse ventajosamente como monómeros fluorados para la producción de recubrimientos poliméricos.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, un producto que contiene el fluorocopolímero curable tiene un contenido de disolvente de 15-50%, y preferiblemente, 15-25%, para proporcionar un producto concentrado que sea económico de enviar al usuario del producto.

### Descripción detallada del invento

5

10

20

30

35

40

45

50

55

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el 40-60% en moles de tetrafluoropropeno en forma de HFO-1234yf y/o HFO-1234ye se usa como componente (a), y lo más preferiblemente, 45 a 55% en moles. Si se usa una mezcla de HFO-1234yf y HFO-1234ze, la relación de mezcla de HFO-1234yf y HFO-1234ze puede ser cualquier relación, pero preferiblemente es 0,3 a 0,7:0,7 a 0,3.

Un copolímero de acuerdo con la presente invención puede contener unidades de viníl éter, unidades de viníl éter o una combinación de las mismas como componente (b). Preferiblemente, se usa 5 a 45% en moles, y lo más preferiblemente, se usa 25-45% en moles. Los ejemplos de vinil éter incluyen alquil vinil éteres tales como metil vinil éter, etilo, propil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter, hexil vinil éter, octil vinil éter, decil vinil éter y lauril vinil éter. También se pueden usar vinil éteres que incluyen un grupo alicíclico, por ejemplo, ciclobutil vinil éter, ciclopentil vinil éter y ciclohexil vinil éter. Ejemplos de vinil ésteres de incluyen vinil acetato, vinil propionato, vinil butirato, vinil pivalato, vinil capronato, vinil laurato, VEOVA-9 (vinil versatato éster formado a partir de un ácido carbocílico C9, producido por Momentive), VEOVA-10 (vinil versatato éster formado de un ácido carbocílico C10, producido por Momentive) y vinil ciclohexanocarboxilato.

Ejemplos del hidroxialquil vinil éter del componente (c) incluyen hidroxiletil vinil éter, hidroxipropil vinil éter, hidroxipotil vinil éter, hidroxipentil vinil éter e hidroxihexil vinil éter. Preferiblemente se usan 3 a 30% en moles, y lo más preferiblemente, se usan 5 a 20% en moles.

El fluorocopolímero se produce preferiblemente en un sistema de polimerización en solución. Los ejemplos de disolventes para la polimerización en solución incluyen: ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo; cetonas, tales como acetona, metil etil acetona y ciclohexanona; hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, ciclohexano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano y alcoholes minerales; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno y disolvente nafta; alcoholes, tales como metanol, etanol, terc-butanol, iso-propanol, etilenglicol monoalquil éteres; éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano, tetrahidropirano y dioxano; disolventes fluorados, tales como HCFC-225 y HCFC-141b; dimetilsulfóxido; y las mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la polimerización se realiza en un intervalo de -30 °C a 150 °C dependiendo de la fuente de iniciación de la polimerización y el tipo del medio de polimerización.

El copolímero de la presente invención se prepara preferiblemente copolimerizando esos monómeros y teniendo un peso molecular promedio en número de 5000 a 50000, y más preferiblemente de 5000 a 10000. Preferiblemente, el copolímero tiene una distribución de peso molecular de 2 a 10, más preferiblemente de 2,5 a 8, y más preferiblemente de 3 a 6. Cuando el peso molecular promedio en número es inferior a 5000, el copolímero es inferior en resistencia a la intemperie y resistencia química, y cuando más de 50000, las altas viscosidades pueden causar dificultades operativas.

El copolímero de la presente invención tiene grupos hidroxilo y es curable con un agente de curado tal como agente de curado de resina de melamina, agente de curado de resina de urea, agente de curado de ácido polibásico y un agente de curado de poliisocianato no bloqueado o un agente de curado de poliisocianato bloqueado que se usan para revestimiento acrílico termoestable convencional. Ejemplos de agentes de curado de resina de melamina incluyen resina de melamina butilada, resina de melamina metilada, resina de epoximelamina y similares. Ejemplos de poliisocianato no bloqueado incluyen 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato (MDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) ), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diciclohexilmetano diisocianato (H12MDI), 1,4-diisocianatobutano, 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2 ,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianato-decano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, (isocianatometil)-ciclohexano. 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI), bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3 - y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,5-diisocianatonaftaleno, 2,4'-, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, y sus dímeros, trímeros y polímeros de los mismos. En cuanto al poliisocianato bloqueado, los grupos de bloqueo preferidos empleados para bloquear los poliisocianatos incluyen bisulfito metálico, malonato de dietilo (DEM) 3,5-dimetilpirazol (DMP), metil-etilcetoxima (MEKO) ecaprolactama (e-CAP), diisopropilamina, dimetilpirazol, metil etil cetoxima (butanona oxima), éster dietílico del ácido malónico, aminas secundarias y derivados de triazol y pirazol. Cuando el curado se realiza a una temperatura normal utilizando poliisocianato, es posible acelerar el curado mediante la adición de un catalizador convencional como el dibutilin dilaurato.

Se pueden usar diversos disolventes para la preparación de pinturas o recubrimientos de tipo solución con el copolímero de la presente invención. Disolventes preferidos incluyen hidrocarburos aromáticos tales como xileno y tolueno; alcoholes tales como n-butanol; ésteres tales como acetato de butilo; cetonas como metil isobutil cetona y glicol éteres tal como etil celulosa y varios diluyentes comerciales. Cuando el copolímero de la presente invención se usa para producir una composición termoendurecible para revestimiento, un agente de curado tal como un agente de curado de tipo melamina, un agente de curado de tipo urea, un agente de curado de tipo ácido polibásico, un agente de curado de tipo poliisocianato o similares se mezclan simultáneamente en la etapa de mezclado mencionada anteriormente para producir un recubrimiento de tipo componente único.

Por otro lado, cuando la composición es un recubrimiento del tipo de ajuste de temperatura normal que usa un poliisocianato, el componente del agente de curado se prepara por separado para proporcionar un recubrimiento del tipo de dos componentes. En este caso, el recubrimiento se puede curar a temperatura ambiente durante varias horas a varios días, y tiene buenas propiedades controlando el tipo de isocianato y catalizador y sus cantidades a añadir, la concentración del copolímero, el contenido del hidroxialquilo. éter de vinilo en el copolímero, y similares.

Cuando el copolímero de la presente invención se usa como resina para pintura o revestimiento, es posible formar, en condiciones suaves, una película que tiene una excelente dureza de acabado y brillo, flexibilidad, resistencia química, resistencia a las manchas y resistencia a la intemperie. Dichas películas son útiles no solo como recubrimiento para acero galvanizado pre-recubierto, placas de aluminio coloreadas y marcos de aluminio, sino también como pintura para pintar in situ que no se puede secar térmicamente. La pintura o el revestimiento pueden usarse para varios sustratos, que incluyen: sustratos metálicos; sustratos inorgánicos como vidrio, cemento y concreto; sustratos orgánicos, por ejemplo, plásticos (tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, nylon, copolímero de acril poliéster, etileno-alcohol polivinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno) y materiales de madera. Las aplicaciones específicas para la pintura o el revestimiento incluyen, pero no se limitan a, el revestimiento de piscinas de aluminio, el revestimiento de vidrio coloreado destinado al uso exterior y el revestimiento de tejas de cemento utilizadas para techos.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplo 1

5

10

15

30

35

40

50

Se cargaron 19,0 g de acetato de butilo, 9,5 g de etil vinil éter, 20,8 g de VEOVA-9, 8,0 g de hidroxibutil vinil éter y 0,62 g de terc-butil peroxipivalato en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml equipado con un agitador. La mezcla se solidificó con nitrógeno líquido y se desaireó para eliminar el aire disuelto. Después, se añadieron 50 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno a la mezcla, y la mezcla se calentó gradualmente a 65 °C en un autoclave. La mezcla se agitó durante 18 horas. Después de que el autoclave se enfriara a temperatura ambiente, se purgaron los monómeros sin reaccionar y se abrió el autoclave. El exceso de disolvente se eliminó por evaporación.

Rendimiento 92%; Tg (temperatura de transición vítrea) del copolímero final = 15 °C; Mn = 7348; Mw = 13789; Mw/Mn = 1,87; concentración final de polímero = 74,7%; viscosidad <500 cps.

# Ejemplo 2

Se cargaron 20,0 g de acetato de butilo, 9,1 g de etilviniléter, 6,0 g de acetato de vinilo, 6,7 g de hidroxibutilviniléter y 0,4 g. de terc-butil peroxipivalato en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml equipado con un agitador. La mezcla se solidificó con nitrógeno líquido y se desaireó para eliminar el aire disuelto. Después, se añadieron 40 g de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a la mezcla, y la mezcla se calentó gradualmente a 65 °C en un autoclave. La mezcla se agitó durante 18 horas. Después de que el autoclave se enfriara a temperatura ambiente, se purgaron los monómeros sin reaccionar y se abrió el autoclave. El exceso de disolvente se eliminó por evaporación.

Rendimiento 91%; Tg de copolímero final = 11 °C; Mn = 5314; Mw = 12646; Mw/Mn = 2,38; concentración final de polímero = 73,8%; viscosidad <600 cps.

## Ejemplo 3

Se cargaron 20,0 g de acetato de butilo, 8,0 g de etil vinil éter, 17,4 g de VEOVA-9, 6,7 g. de hidroxibutil vinil éter y 0,63 g. de terc-butil peroxipivalato en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml equipado con un agitador. La mezcla se solidificó con nitrógeno líquido y se desaireó para eliminar el aire disuelto. Después, se añadieron 60 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno a la mezcla, y la mezcla se calentó gradualmente a 65 °C en un autoclave. La mezcla se agitó durante 18 horas. Después de que el autoclave se enfriara a temperatura ambiente, se purgaron los monómeros sin reaccionar y se abrió el autoclave. El exceso de disolvente se eliminó por evaporación.

Rendimiento 93%; Tg de copolímero final = 32 °C; Mn = 7136; Mw = 24103; Mw/Mn = 3,37; concentración final de polímero = 81,1%; viscosidad <700 cps.

## 45 Ejemplo 4

Se cargaron 20,0 g de acetato de butilo, 8,2 g de etil vinil éter, 22,3 g de VEOVA-9, 3,4 g de hidroxibutil vinil éter y 0,66 g de terc-butil peroxipivalato en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml equipado con un agitador. La mezcla se solidificó con nitrógeno líquido y se desaireó para eliminar el aire disuelto. Después, se añadieron 50 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno a la mezcla, y la mezcla se calentó gradualmente a 65 °C en un autoclave. La mezcla se agitó durante 18 horas. Después de que el autoclave se enfriara a temperatura ambiente, se purgaron los monómeros sin reaccionar y se abrió el autoclave. El exceso de disolvente se eliminó por evaporación.

Rendimiento del 85%; Tg de copolímero final = 12 °C; Mn = 4640; Mw = 8079; Mw/Mn = 1,74; concentración final de polímero = 78,1%; viscosidad <600 cps.

# Ejemplo 5

5

15

20

Se cargaron 30,0 g de acetato de butilo, 7,6 g de etil vinil éter, 18,4 g de VeoVa-9, 6,7 g de hidroxibutil vinil éter y 0,60 g de terc-butil peroxipivalato en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml equipado con un agitador. La mezcla se solidificó con nitrógeno líquido y se desaireó para eliminar el aire disuelto. Después, se añadieron 60 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno a la mezcla, y la mezcla se calentó gradualmente a 65 °C en un autoclave. La mezcla se agitó durante 18 horas. Después de que el autoclave se enfriara a temperatura ambiente, se purgaron los monómeros sin reaccionar y se abrió el autoclave. El exceso de disolvente se eliminó por evaporación.

Rendimiento del 82%; Tg de copolímero final = 22 °C; Mn = 7640; Mw = 17620; Mw/Mn = 2,31; concentración final de polímero = 71,7%; viscosidad <600 cps.

### 10 Ejemplo de aplicación

Se disolvieron 26,1 g del copolímero resultante en 17,9 g de acetato de butilo, y después se mezcló con 22,3 g de óxido de titanio. La mezcla se mezcló durante 1 hora con un agitador de pintura, después se mezcló posteriormente con 14,8 g de DESMODUR BL4265 y 0,3 g de dibutil dilaurato (concentración al 1%). La mezcla se usó después para recubrir un sustrato de aluminio. Aproximadamente 72 horas después, se probaron las propiedades físicas de la superficie.

El brillo (ISO 2813) de la superficie = 70 (20 °C); Dureza (Pencil Test; ASTM D3363) = 3H; Flexibilidad (ASTM D4145) = 3T; Adhesión (ASTM D3359) = 5B.

De lo anterior, se apreciará que, aunque se han descrito ejemplos específicos en el presente documento con fines ilustrativos, se pueden realizar diversas modificaciones sin desviarse del espíritu o alcance de esta divulgación. Por lo tanto, se pretende que la descripción detallada anterior se considere como ilustrativa en lugar de limitante, y que se entienda que son las siguientes reivindicaciones, incluidos todos los equivalentes, las que pretenden señalar y reivindicar claramente el tema reivindicado.

### REIVINDICACIONES

- 1. Un copolímero que comprende:
- (a) una primera unidad que comprende un monómero polimerizado seleccionado del grupo que consiste en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
- (b) una segunda unidad que comprende un monómero polimerizado seleccionado del grupo que consiste en vinil ésteres y vinil éteres ; en donde los vinil ésteres y los vinil éteres son de la fórmula CH₂=CR1-O(C=O)R2 y CH₂=CR3-OR4, respectivamente, en donde R1 y R3 es hidrógeno o un grupo metilo, y en donde R2 y R4 es un grupo alquilo alicíclico de cadena lineal, ramificada o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; y
- (c) una tercera unidad que comprende un monómero polimerizado que comprende un éter vinílico que contiene un grupo hidroxilo de la fórmula CH<sub>2</sub>= C-R5-OR6, en donde R5 es hidrógeno o un grupo metilo, y R6 es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o alicíclico no sustituido que tiene un grupo hidroxilo.
  - 2. El copolímero de la reivindicación 1, en donde el copolímero comprende del 40 al 60% en moles de dicha primera unidad.
- El copolímero de la reivindicación 2, en donde el copolímero comprende del 5 al 45% en moles de dicha segunda
  unidad, en donde dicha segunda unidad se selecciona del grupo que consiste en alquil vinil éteres, vinil ésteres y mezclas de los mismos.
  - 4. El copolímero de la reivindicación 3, en donde el copolímero comprende 3 a 30% en moles de dicha tercera unidad, en donde dicha tercera unidad consiste en hidroxialquil vinil éteres.
- 5. Un proceso para la producción del copolímero de la reivindicación 1, en donde los monómeros se polimerizan en una solución para producir el copolímero de la reivindicación 1.
  - 6. Una composición que comprende al menos 70% en peso del copolímero de la reivindicación 1.
  - 7. La composición de la reivindicación 6, en donde la composición comprende al menos 80% en peso del copolímero.
  - 8. La composición de la reivindicación 6, en donde la composición comprende 15-25% en peso de disolvente.