(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 797 678**

(51) Int. CI.:

C08F 259/00 (2006.01)
C08F 259/02 (2006.01)
C08F 259/08 (2006.01)
C08L 27/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08F 214/00 (2006.01)
C08F 8/26 (2006.01)
C07C 17/278 (2006.01)
C08F 214/24 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012 E 18212737 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3473656**

(54) Título: **Proceso para la síntesis de un telómero monohalogenado**

(30) Prioridad:

14.12.2011 US 201161570572 P
13.12.2012 US 201213713630

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

THENAPPAN, ALAGAPPAN;
RAINAL, ERIC;
AMEDURI, BRUNO;
BOSCHET, FREDERIC;
AJELLAL, NOUREDDINE y
LOPEZ, GERALD

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Proceso para la síntesis de un telómero monohalogenado

Antecedentes de la invención

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente divulgación reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente provisional No. 61/570,572, presentada el 14 de diciembre de 2011.

Campo de la invención

La invención se refiere al campo de los copolímeros de injerto. Se proporcionan macromonómeros, copolímeros de injerto producidos a partir de macromonómeros, películas de barrera frente a la humedad, y artículos formados a partir de los mismos. También se proporcionan procesos para la síntesis de copolímeros de injerto, y monómeros utilizados en dichos procesos.

Descripción de la técnica relacionada

Se conoce una amplia variedad de polímeros termoplásticos y películas formadas a partir de dichos polímeros termoplásticos. Las características físicas importantes de dichas películas incluyen propiedades de barrera, tales como barreras frente a gases, aromas, y humedad, tenacidad, tal como la resistencia al desgaste y a la intemperie, y transmitancia de luz. Estas propiedades son especialmente importantes en aplicaciones de películas, que incluye su uso como material de envasado para alimentos o productos médicos.

La demanda de materiales de envasado flexibles con altas propiedades de barrera frente a la humedad y el oxígeno está en constante crecimiento debido a la aparición de nuevos fármacos y dispositivos de diagnóstico recubiertos con fármacos. Convencionalmente, ha sido deseable usar o incorporar películas de fluoropolímero en aplicaciones de envasado, ya que son conocidas por sus propiedades de barrera, inertidad ante la mayoría de los productos químicos, resistencia a altas temperaturas, y bajos coeficientes de fricción. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.146.521; 4.659.625; 4.677.017; 5.139.878; 5.855.977; 6.096.428; 6.138.830; y 6.197.393, que describe describen películas multicapa que contienen fluoropolímero. Las películas que incluyen homopolímeros o copolímeros de policlorotrifluoroetileno ("PCTFE") son particularmente ventajosas debido a sus excelentes propiedades de barrera frente a la humedad. Dichas películas también muestran una alta estabilidad térmica, una excelente tenacidad, y transparencia a temperatura ambiente.

A medida que han aumentado las demandas de rendimiento de fluoropolímeros, la técnica se ha centrado especialmente en la relación entre la arquitectura del fluoropolímero y las propiedades del fluoropolímero. Por medio del estudio de fluoropolímeros estructurados, tales como fluorotelómeros, fluorotelequélicos, copolímeros alternados, copolímeros de bloque, copolímeros de gradiente, copolímeros de injerto, y dendrímeros, se ha descubierto que las propiedades del fluoropolímero pueden verse directamente afectadas por la arquitectura del polímero. Con respecto, en particular, a la polimerización por injerto, se sabe que las propiedades de un fluoropolímero pueden modificarse injertando cadenas colgantes de comonómero en la cadena principal de fluoropolímero. Dependiendo de la naturaleza de los comonómeros, estos copolímeros de injerto a menudo retienen las propiedades deseables de la "cadena principal" del fluoropolímero original al tiempo que añaden las propiedades deseables de las cadenas colgantes de los comonómeros. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.308.359, que describe copolímeros de injerto de fluoruro de polivinilideno (PVDF) formados con comonómeros etilénicamente insaturados, tales como un monómero de vinilo, acrilonitrilo, estireno, o una olefina. Estos copolímeros de injerto tienen ciertas características físicas, tales como unas mejores propiedades de resistencia a los disolventes, procesabilidad y adhesividad que las que se conocían previamente. La patente de EE.UU. 4.910.258 describe copolímeros de injerto que contienen flúor que tienen una cadena principal de copolímero elastómero que contiene flúor, por ejemplo, un copolímero de fluoruro de vinilideno, clorotrifluoroetileno (CTFE) y peroxialilcarbonato de t-butilo, y ramificaciones de polímeros cristalinos que contienen flúor, por ejemplo, copolímeros de CTFE y etileno. Estos copolímeros de injerto son útiles como un intermedio de fluororesina entre fluorocauchos y fluororesinas cristalinas.

La solicitud de patente de EE.UU. publicada 2007/0244262 describe copolímeros de injerto que poseen una cadena principal cristalina tales como poli(fluoruro de vinilideno-co-clorotrifluoroetileno), poli(etileno-co-clorotrifluoroetileno), copolímeros de clorotrifluoroetileno con alquilviniléter o alquilviniléster y poli(clorotrifluoroetileno-co-fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno), que posee cadenas laterales amorfas injertadas en los mismos, tales como poliestireno, poli(ácido acrílico), o poli(acrilato de terc-butilo). La solicitud de patente de EE.UU. publicada 2007/0244262 se aparta específicamente del uso de los copolímeros de injerto que tienen una cadena principal de PCTFE debido a la insolubilidad del PCTFE en los disolventes requeridos por su proceso de polimerización.

A medida que ha crecido la demanda, se han ido usando principalmente los productos existentes mejorados. Por ejemplo, las películas de PCTFE están disponibles actualmente con un espesor de hasta 150 µm, presentando más del doble de propiedades de barrera con respecto a las estructuras tradicionales de 50 µm. Sin embargo, si bien estos materiales más gruesos pueden cumplir con las propiedades de barrera deseadas, no son rentables y su uso está

restringido a aplicaciones especiales de envasado. Dichas películas más gruesas también son difíciles de procesar como películas de envasado. Una forma adecuada de reducir el coste de un material de envasado fabricado a partir de un polímero costoso es formar estructuras multicapa en las que la película de polímero se lamina con otras películas de polímero menos costosas. Sin embargo, los fluoropolímeros no se adhieren fuertemente a la mayoría de los otros polímeros. De hecho, la mayoría de los fluoropolímeros son conocidos por sus características antiadherentes. Esto es muy desventajoso, porque una deficiente fuerza de unión entre capas puede dar como resultado la deslaminación de las películas multicapa. Como consecuencia, generalmente se necesitan capas adhesivas intermedias especializadas que aumentan el coste de la estructura de envasado para unir la mayoría de las otras películas de polímero a las películas de fluoropolímero.

Como tal, sigue existiendo la necesidad en la técnica de películas de envasado rentables que tengan propiedades mejoradas de barrera frente a la humedad y al oxígeno que satisfagan las demandas de rendimiento presentes y futuras.

Sumario de la invención

Se proporcionan macromonómeros fluorados, copolímeros de injerto PCTFE-g-poli(M), y películas de barrera frente a la humedad y artículos formados a partir de los mismos. En una realización, los copolímeros de injerto PCTFE-g-poli(M) tienen un componente de cadena principal de oligo- o poli-CTFE y una pluralidad de grupos colgantes unidos al componente de cadena principal de oligo- o poli-CTFE.

Además, en otra realización, se describe un proceso para la síntesis de copolímeros de injerto PCTFE-g-poli(M), comprendiendo el proceso:

a) proporcionar un macromonómero que tiene la fórmula

$$X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}Q[CY{=}C(Z)(Z')]$$

o

$$[C(A)_2{=}C(B)]_n\text{-}Q[C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X',$$

en la que A es H o F; B y B' son H, F o Cl, y no son necesariamente iguales; X y X' son Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); Y e Y 'son F, Br, Cl, o I (y no son necesariamente iguales); y en la que Z y Z' son F, Br, Cl, o I (y no son necesariamente iguales); Q es opcional y es oxígeno (O) o azufre (S); y n es al menos 1; y

b) hacer reaccionar la molécula de $X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}Q[CY{=}C(Z)(Z')]$ o

$[C(A)_2{=}C(B)]_n\text{-}Q[C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X'$ con un monómero CTFE en presencia de un iniciador por radicales libres, formando así el monómero CTFE en un componente de cadena principal de copolímero de injerto de poli-CTFE que tiene uno o más componentes monoméricos colgantes $X'\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}$ o $\text{-}[C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X'$ unidos al mismo.

Adicionalmente, en otra realización, se describe un proceso para la molécula de $X'\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}CY{=}C(Z)(Z')$, en la que A es H o F; B y B' son H, F o Cl, y no son necesariamente iguales; X y X' son Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); Y es F, Br, Cl o I; y en la que Z y Z' son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); y n es al menos 1, comprendiendo el proceso:

a) hacer reaccionar un taxógeno $C(A)_2C(B)(B')$ y un telógeno $XC(Y)(Y'){=}C(Z)(Z')\text{-}X'$ en presencia de un iniciador por radicales libres, en la que Y' es F, Br, Cl o I, formando así un telómero dihalogenado que tiene la fórmula:

$$X'\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}C(Y)(Y'){=}C(Z)(Z')\text{-}W$$

y

b) deshalogenar dicho telómero dihalogenado para formar un monómero, $X'X'\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}CY{=}C(Z)(Z')$.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F de $Br\text{-}CF_2\text{-}CFCl\text{-}(CF_2\text{-}CFCl)_n\text{-}Br$, en el que n es superior a 5, registrado en $CDCl_3$.

La Figura 2 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F de $CF_2{=}CF\text{-}(CF_2\text{-}CFCl)_n\text{-}Br$, en el que n es superior a 5, registrado en $CDCl_3$.

La Figura 3 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F del macromonómero $F_2C{=}CF\text{-}(CTFE)_n\text{-}Br$ (espectro inferior), en el que n es superior a 5, y su copolímero con CTFE, es decir, PCTFE-g-PCTFE (espectro superior).

La Figura 4 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F y de ^{1}H del telómero del telómero $Br\text{-}CTFE\text{-}(VDF)_2\text{-}Br$.

La Figura 5 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F del monómero $F_2C{=}CFCH_2CF_2Br$ deshalogenado.

La Figura 6 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F de la copolimerización por radicales de injerto de CTFE con C_4Br.

La Figura 7 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F de la copolimerización por radicales de injerto de CTFE con Br-CF_2-CF(Cl)-CH =CH_2.

Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto actualmente que se pueden producir copolímeros de injerto ramificados derivados del clorotrifluoroetileno para mejorar las propiedades de barrera frente a la humedad de las películas finas basadas en PCTFE, que satisfacen la necesidad antes mencionada de la técnica. Mediante el descubrimiento de un nuevo material de partida de monómero, se ha desarrollado un proceso que permite la síntesis de copolímeros de injerto únicos que tienen una cadena principal de PCTFE y grupos colgantes monoméricos de 2 carbonos/macromonoméricos (también denominados alternativamente "macroméricos"). Las películas monocapa formadas a partir de estos copolímeros de injerto deberán mostrar propiedades mejoradas de barrera frente a la humedad con respecto a las películas monocapa estándar basadas en PCTFE o PCTFE de espesor idéntico.

De acuerdo con las realizaciones ejemplares de la presente descripción, los copolímeros de injerto basados en PCTFE, también identificados como copolímeros de injerto basados en poli(CTFE)(copolímero de injerto PCTFE-g-poli(M)), son copolímeros ramificados derivados de CTFE y una molécula monomérica/macromonomérica que tiene "n" unidades de taxógeno repetidas. Cuando n es igual a 1, se denomina monómero C_4 y cuando n es superior a 1, las moléculas resultantes se denominan "macromonómeros" debido a su peso molecular significativo con respecto a otros fluoromonómeros. Como se usa en la presente memoria, un "telómero" se define como una molécula que tiene una longitud de cadena pequeña, típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 unidades. Debido a su pequeño tamaño, un telómero es capaz de actuar como un precursor monomérico, es decir, el monómero derivado del telómero (por deshalogenación) y es capaz de unirse químicamente a otros monómeros para formar un polímero, particularmente cuando está en presencia de un iniciador por radicales libres. Un telómero es un producto de reacción de un "taxógeno" y un "telógeno", y el proceso de formación de un telómero se denomina en la presente memoria "telomerización". Un "taxógeno" se define en la presente memoria como una molécula que suministra los enlaces de la cadena telomérica. Un "telógeno" se define la presente memoria como una molécula que suministra los grupos finales o grupos terminales de la cadena telomérica.

El telómero se sintetiza por una reacción de un taxógeno C_2 de la fórmula $C(A)_2=C(B)(B')$, en la que A es H o F; y B y B' son H, F o Cl, y no son necesariamente iguales, con un telógeno C_2 halogenado de la fórmula XC(Y)(Y')C(Z)(Z')-X', en presencia de uno o más reactivos, en la que X y X' son Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); Y e Y 'son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); y en la que Z y Z' son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); formando así una telómero dihalogenado $C_{2+2\,(n)}$ de la fórmula:

$$X\text{-}\,[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}[C(Y)(Y')C(Z)(Z')]\text{-}X'$$

en la que n es al menos 1, preferiblemente de 1 a aproximadamente 20, más preferiblemente de 1 a aproximadamente 15, incluso más preferiblemente de 1 a aproximadamente 10, y lo más preferiblemente de 1 a aproximadamente 5. Cuando X y X' no son iguales, el telómero dihalogenado se considera inter-halogenado. En algunos ejemplos, especialmente cuando n es superior a 1, el telómero se sintetiza por telomerización por radicales del taxógeno con el telógeno C_2, en presencia de uno o más iniciadores por radicales libres tales como los reactivos mencionados anteriormente.

Los ejemplos del taxógeno C_2 $C(A)_2=C(B)(B')$ incluyen, pero no se limitan a, $CH_2=CH_2$ (etileno), $CH_2=CF_2$ (fluoruro de vinilideno, "VDF"), $CH_2=CCl_2$, (cloruro de vinilideno, "VDC") y $CF_2=CFCl$ (CTFE). Cuando el taxógeno C_2 es etileno, n es preferiblemente igual a 1.

El reactante telógeno C_2 X-C(Y)(Y')C(Z)(Z')-X' puede sintetizarse o adquirirse comercialmente. En un ejemplo, el reactante telógeno C_2 incluye $BrCF_2CFClBr$ (CTFE dibromado), $CF_2ClCFClI$ o $CF_2BrCFClI$. El CTFE dibromado, el $CF_2ClCFClI$ y el $CF_2BrCFClI$ son conocidos en la técnica. Por ejemplo, el CTFE puede reaccionar con bromo (Br_2) o ICl o IBr para producir Br(CTFE)Br, $CF_2ClCFClI$ o $CF_2BrCFClI$ de la siguiente manera:

$$Br_2 + F_2C=CFCl \rightarrow BrCF_2CFClBr$$

$$ICl + F_2C=CFCl \rightarrow ClCF_2CFClI$$

$$IBr + F_2C=CFCl \rightarrow BrCF_2CFClI$$

El telógeno X-C(Y)(Y')C(Z)(Z')-X' también puede sintetizarse, por ejemplo, haciendo reaccionar $F_2C=CFBr$ con Br_2, ICl o IBr para producir $BrCF_2CFBr_2$, $ClCF_2CFBrI$ y $BrCF_2CFBrI$, respectivamente. Alternativamente, el telógeno C_2 puede sintetizarse, por ejemplo, haciendo reaccionar $F_2C=CFH$ con Br_2, ICl o IBr para producir $BrCF_2CFHBr$, $ClCF_2CFHI$ y $BrCF_2CFHI$. Los telógenos pueden denominarse telógenos "dihalogenados", con referencia a las moléculas X, X' de los mismos. Como se define en la presente memoria, el término "dihalogenado" incluye moléculas en las que el telógeno está inter-halogenado, es decir, en donde los grupos terminales halógenos no son iguales, por ejemplo, Br e I, Br y Cl, o Cl e I.

En un proceso típico, esta reacción se lleva a cabo borboteando un etileno halogenado de la fórmula C(Y)(Y')=C(Z)(Z'), que incluye, pero no se limita a, CTFE, en una disolución de halógeno, que incluye, pero no se limita a, bromo, enfriado con un baño de hielo. La decoloración de la disolución de bromo indica el final de la reacción. La destilación de la mezcla de reacción a aproximadamente 99 ºC-100 ºC a presión atmosférica proporciona el telógeno dibromado, $BrCF_2CFClBr$ o $BrCF_2CF_2Br$, en forma de líquido con un rendimiento casi cuantitativo.

Como se indicó anteriormente, el telómero se sintetiza mediante una reacción del taxógeno con el telógeno, que en muchas realizaciones puede incluir una telomerización por radicales libres. La telomerización de los monómeros se lleva a cabo en presencia de un iniciador por radicales libres y puede llevarse a cabo en masa sin un disolvente o en disolución, emulsión (que incluye una miniemulsión o una microemulsión) o suspensión (que incluye una minisuspensión o una microsuspensión), cada una con un disolvente. A este respecto, se hace referencia a B. Améduri et al., "*Well-Architectured Fluoropolymers; Synthesis, Properties & Applications*", Elsevier, 2004 (cap. 1), para obtener más información sobre dicha telomerización. Preferiblemente, el proceso se realiza en disolución, emulsión o suspensión con un disolvente. Se prefiere la telomerización en disoluciones porque las presiones operativas requeridas son relativamente bajas.

En un proceso preferido, el recipiente del reactor se carga primero con el telógeno X-C(Y)(Y')C(Z)(Z')-X' dihalogenado; un disolvente; y un reactivo adecuado, que en muchos ejemplos es un iniciador por radicales libres, después del cual se añade el taxógeno C_2 $C(A)_2=C(B)(B')$. Preferiblemente, el disolvente se carga previamente en el recipiente del reactor. Puede usarse cualquier reactivo disponible en el mercado, tal como un iniciador por radicales libres, para la telomerización por radicales del telómero/monómero/macromonómero. Los reactivos e iniciadores por radicales adecuados incluyen sistemas iniciadores de oxidación-reducción ("redox"). Los sistemas iniciadores redox útiles incluyen tanto un agente oxidante como un agente reductor. Los agentes oxidantes adecuados incluyen peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de potasio, peróxido de amonio, hidroperóxido de butilo terciario (TBHP) ($(CH_3)_3COOH$), hidroperóxido de dicumilo, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, peroxipivalatos de alquilo que incluyen peroxipivalatos de t-alquilo, peroxidicarbonatos de alquilo que incluyen peroxidicarbonatos de dialquilo, peróxidos de cetona e hidroperóxido de t-amilo. También son útiles los persulfatos metálicos, tales como de potasio, el persulfato de sodio y el persulfato de amonio. Los agentes oxidantes útiles también incluyen triacetato de manganeso, permanganato de potasio, ácido ascórbico y mezclas de los mismos. Los agentes reductores adecuados incluyen sulfitos de sodio tales como bisulfito de sodio, sulfito de sodio, pirosulfito de sodio, m-bisulfito de sodio (MBS) ($Na_2S_2O_5$) y tiosulfato de sodio, así como otros sulfitos tales como bisulfito de amonio, hidroxilamina, hidrazina, iones ferrosos, ácidos orgánicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido cítrico y combinaciones de los anteriores.

En general, puede usarse cualquier sistema iniciador redox conocido por ser útil en la preparación de fluoropolímeros tales como PCTFE para la síntesis del telómero. Los ejemplos representativos de sistemas iniciadores redox que incluyen tanto un agente oxidante como un agente reductor son compuestos azoicos, tales como azobisisobutironitrilo, peroxidicarbonatos de dialquilo, peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, peróxidos de arilo o alquilo, que incluyen peróxido de dibenzoilo, peróxido de dicumilo y peróxido de t-butilo, hidroperóxidos de alquilo, perbenzoatos de alquilo, que incluyen perbenzoatos de t-alquilo, y sistemas iniciadores redox que incorporan peroxipivalatos de alquilo, que incluyen peroxipivalatos de t-alquilo. Los iniciadores redox preferidos son los que incorporan peroxidicarbonatos de dialquilo, tales como peroxidicarbonatos de dietilo y diisopropilo, peroxipivalatos de alquilo tales como peroxipivalato de t-butilo y peroxipivalato de t-amilo. Más preferidos son los peróxidos de dialquilo, particularmente el peróxido de t-butilo, los peroxidicarbonatos de dialquilo, particularmente los peroxidicarbonatos de dietilo y diisopropilo, y los peroxipivalatos de t-alquilo, particularmente los peroxipivalatos de t-butilo y t-amilo. Los reactivos más preferidos son los iniciadores por radicales libres 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, un ejemplo de los cuales es TRIGONOX® 101, comercializado por AkzoNobel Polymer Chemicals LLC de Chicago, IL, y peroxipivalato de terc-butilo.

Preferiblemente, la relación en moles inicial del monómero taxógeno C_2 con respecto al telógeno C_2 en el recipiente de reacción es una relación en moles de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:20, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:10, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:5.

Preferiblemente, la relación en moles inicial entre el reactivo, tal como el iniciador por radicales libres, y los monómeros taxógenos C_2 y telógenos C_2 combinados en el recipiente de reacción es una relación en moles de monómero (combinado):iniciador de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 10.000:1, más preferiblemente de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1.000:1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 500:1. El reactivo, tal como el iniciador por radicales, se añade generalmente de forma gradual a lo largo del transcurso de la reacción, comenzando con una carga inicial rápida de iniciador proporcionada para que afecte al inicio de la telomerización. En la carga inicial, generalmente se añaden de aproximadamente 10 ppm/min a aproximadamente 1.000 ppm/min durante un período de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 30 minutos. Esto es seguido por una carga lenta, gradual y continua del iniciador durante un período de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas o hasta que la telomerización haya concluido. En la carga continua, generalmente se añaden de aproximadamente 0,1 ppm/min a aproximadamente 30 ppm/min de iniciador. La relación en moles del monómero total consumido (taxógeno más telógeno) con respecto al reactivo, tal como el iniciador por radicales, dependerá del peso molecular deseado.

Los disolventes útiles para la síntesis, incluida la telomerización por radicales libres, del telómero incluyen cualquier

disolvente capaz de disolver los reactantes taxógeno y telógeno C_2. Reactores taxógenos y telógenos. Los disolventes adecuados incluyen de forma no exclusiva disolventes orgánicos convencionales tales como los ésteres de la fórmula R-COOR' en la que R y R' son independientemente grupos alquilo C_{1-5}, o un éster OR" en donde R" es un alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y en la que R también puede ser hidrógeno. De estos disolventes orgánicos, se prefiere que sean R = H o CH_3 y R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7 o t-C_4H_9. También son útiles los disolventes fluorados que incluyen de forma no exclusiva $ClCF_2CFCl_2$ (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 la familia de disolventes fluorados disponibles comercialmente de 3M Company de St. Paul, MN con su nombre comercial FLUORINERT®, tales como perfluoro-2-n-butil-tetrahidrofurano (disponible de 3M Company con su nombre comercial FC 75), solo o en combinación con 1,1,2-triclorotrifluoroetano (TCTFE) como codisolvente. Otros disolventes útiles incluyen de forma no exclusiva 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. Preferiblemente, el disolvente se usa en una cantidad de aproximadamente 30% a aproximadamente 60% en peso basado en el peso combinado de los reactantes taxógeno y telógeno, el reactivo y el disolvente.

Para aumentar la solubilidad de los comonómeros fluorados, también se puede usar un codisolvente en combinación con el disolvente. Los codisolventes útiles incluyen de forma no exclusiva acetonitrilo, acetona, alquil cetonas tales como metil etil cetona y agua. Por ejemplo, en un proceso de telomerización en emulsión o suspensión, el agua se usa generalmente como medio de reacción, típicamente agua desionizada purificada con nitrógeno. A este respecto, un disolvente como se identificó anteriormente puede estar presente en el agua como codisolvente. Cuando está presente un codisolvente, el disolvente comprende preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 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, por ejemplo, como un emulsionante. A este respecto, los tensioactivos útiles incluyen tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos. Cuando está presente, el tensioactivo comprende preferiblemente de más de aproximadamente 0% a aproximadamente 10% en peso del sistema disolvente, es decir, el peso del disolvente solo o de una combinación de un disolvente y un codisolvente, más preferiblemente de más de aproximadamente 0% a aproximadamente 5% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 3% en peso del sistema disolvente. Los tensioactivos preferidos son tensioactivos aniónicos, particularmente tensioactivos aniónicos perfluorados. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos perfluorados adecuados incluyen octanoato de amonio perfluorado, carboxilatos (metálicos) de alquil/aril-amonio perfluorados y sulfonatos (metálicos) de alquil/aril-litio 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 sulfonatos de alquilbenceno o mezclas de cualquiera de los anteriores.

La temperatura de reacción para la síntesis del telómero es preferiblemente de aproximadamente 20 ºC a aproximadamente 250 ºC, más preferiblemente de aproximadamente 55 ºC a aproximadamente 140 ºC. Durante la reacción, el recipiente de reacción, por ejemplo, un autoclave, se mantiene preferiblemente a una presión interior de aproximadamente 1,5 bares (0,150 MPa) a aproximadamente 100 bares (10 MPa), más preferiblemente de aproximadamente 3,5 bares (0,35 MPa) a aproximadamente 55 bares (5,5 MPa), aún más preferiblemente de aproximadamente 10 bares (1,0 MPa) a aproximadamente 42 bares (4,2 MPa), y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 bares (2,0 MPa) a aproximadamente 35 bares (3,5 MPa). Si bien son preferidos, estos intervalos de temperatura y presión no pretenden ser estrictamente limitantes. La reacción, tal como la telomerización, se lleva a cabo preferiblemente con agitación para asegurar un mezclamiento adecuado, determinándose la velocidad de agitación por parte de un experto en la técnica, siendo esta típicamente de aproximadamente 5 rpm a aproximadamente 800 rpm dependiendo de la geometría del agitador y el tamaño del recipiente.

El producto de reacción de esta síntesis es un telómero dihalogenado que tiene la fórmula:

$$X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}[C(Y)(Y')C(Z)(Z')]\text{-}X'$$

en la que A es H o F; B y B 'son H, F o Cl, y no son necesariamente iguales; X y X' son Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); Y e Y' son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); y en la que Z y Z' son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales). La telomerización por radicales libres puede emplearse particularmente cuando se desea que n sea superior a 1, aunque también puede emplearse cuando n es igual a 1.

En una realización preferida, el telómero/monómero/macromonómero se sintetiza mediante telomerización por radicales de un taxógeno CTFE con un telógeno CTFE dibromado en donde X es bromo y el telógeno CTFE dihalogenado es $BrCF_2CFClBr$. En esta realización preferida, un taxógeno CTFE se hace reaccionar con el telógeno $BrCF_2CFClBr$ en presencia de un iniciador por radicales libres para formar de este modo un telómero dihalogenado que tiene la fórmula:

$$Br\text{-}[\text{-}CTFE\text{-}]_n\text{-}(CTFE)\text{-}Br$$

en la que n es al menos 1, preferiblemente de 3 a 20, más preferiblemente de 3 a 15, incluso más preferiblemente de 3 a 10, y lo más preferiblemente de 3 a 5.

En otra realización preferida, el telómero/monómero/macromonómero se sintetiza mediante telomerización por radicales de un taxógeno VDF con un telógeno de CTFE dibromado en la que X es bromo y el telógeno de CTFE dihalogenado es $BrCF_2CFClBr$. En esta realización preferida, se hace reaccionar un taxógeno VDF con el telógeno $BrCF_2CFClBr$ en presencia de un iniciador por radicales libres para formar de este modo un telómero dihalogenado que tiene la fórmula:

$$Br\text{-}[\text{-}VDF\text{-}]_n\text{-}(CTFE)\text{-}Br$$

en la que n es al menos 1, preferiblemente de 3 a 20, más preferiblemente de 3 a 15, incluso más preferiblemente de 3 a 10, y lo más preferiblemente de 3 a 5.

En otra realización preferida más, el telómero/monómero/macromonómero se sintetiza usando un taxógeno de etileno con un telógeno de CTFE dibromado en la que X es bromo y el telógeno de CTFE dihalogenado es $BrCF_2CFClBr$. En esta realización preferida, se hace reaccionar un taxógeno de etileno con el telógeno $BrCF_2CF_2Br$ en presencia de un reactivo Bz_2O_2 (peróxido de benzoilo) para formar de este modo un telómero dihalogenado que tenga la fórmula:

$$Br\text{-}[\text{-}etilen\text{-}]_1\text{-}(CTFE)\text{-}Br$$

Cabe resaltar que una telomerización por radicales libres no se emplea como medio de síntesis para esta reacción, ya que n es igual a 1, sino que más bien se emplea preferiblemente Bz_2O_2 como el reactivo.

El telómero dihalogenado puede recuperarse del recipiente de reacción usando métodos convencionales en la técnica, tales como por destilación. Otros métodos útiles incluyen evaporar o liofilizar los disolventes, precipitar los sólidos a partir de la mezcla de disolvente/producto de reacción con un agente aglomerante o coagulante tal como el carbonato de amonio, operación seguida de filtración o centrifugación, o extracción líquido-líquido.

A continuación, el telómero se deshalogena para eliminar uno de los grupos halógeno, formando un telómero monohalogenado. También debe entenderse que los términos "dihalogenados", "monohalogenados" y "deshalogenados" en este contexto se refieren solo a los grupos terminales de telómeros y no a los átomos de halógeno (tales como cloro o flúor) de, por ejemplo, la molécula de CTFE. Se puede eliminar cualquiera de los grupos halógeno X o X'. Por lo general, cuando se elimina el grupo halógeno X', junto con la molécula Y' del telógeno, se obtiene un grupo terminal -CY=C(Z)(Z'), tal como CF_2=CF- en el ejemplo de telógeno CTFE. Alternativamente, cuando se elimina el grupo halógeno X, junto con la molécula B' del taxógeno, la estructura resultante es un grupo terminal C(A)2=C(B)-. Cuando B' es H, la reacción es una reacción de deshidrohalogenación. Además, cuando X es Br, la reacción es una reacción de deshidrobromación. La reacción de deshalogenación puede realizarse usando medios convencionales en la técnica. Típicamente, dichas reacciones de deshalogenación se pueden realizar con zinc, magnesio, estaño, sodio o potasio en presencia de un disolvente, tal como ácido acético, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (glima), etilenglicol, dimetilformamida (DMF), un alcohol, tal como metanol o etanol, o hidróxido de potasio en una disolución de alcohol, a una temperatura de aproximadamente 0 ºC a aproximadamente 150 ºC. En una realización preferida, la reacción de deshalogenación se lleva a cabo con polvo de zinc y un disolvente de THF a una temperatura igual o inferior a la temperatura ambiente, típicamente de aproximadamente 0 ºC a aproximadamente 20 ºC-40 ºC. En otra realización preferida, la reacción de deshalogenación se lleva a cabo con KOH y disolución de etanol.

Con el proceso anterior se obtiene como resultado la síntesis de una molécula de telómero monohalogenada (molécula de monómero monohalogenada) que tiene la fórmula:

$$X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}CY{=}C(Z)(Z'),$$

tal como:

$$X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}CF{=}CF_2$$

en la que CTFE se usa como telógeno; o,

$$[C(A)_2{=}C(B)]_n\text{-}[C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X',$$

tal como:

$$[C(A)_2{=}C(B)]_n\text{-}(CTFE)\text{-}W$$

en la que CTFE se usa como telógeno.

Como se indicó anteriormente, n es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 15, incluso más preferiblemente de 1 a 10, y lo más preferiblemente de 1 a 5. Lo más preferiblemente, X y/o X' es Br. El valor de n está controlado por la relación en moles inicial del taxógeno y el telógeno, y si se emplea la telomerización por radicales

libres como medio de síntesis. Sin embargo, cuanto mayor sea el valor de n, más difícil será copolimerizar el macromonómero, porque la viscosidad del monómero aumenta a medida que aumenta n, por lo que los intervalos de valores de n más bajos son los más preferidos en este caso. Pueden ser deseables valores superiores de n para otros usos finales de telómeros.

En una realización preferida, un telómero monohalogenado de la fórmula $X-[C(A)_2C(B)(B')]_n-CF=CF_2$ incluye $Br-(CTFE)_n-CF=CF_2$ o $Br-(VDF)_n-CF=CF_2$, en donde los taxógenos CTFE o VDF preferidos, respectivamente, se usan como se describió anteriormente. En otra realización preferida, un telómero monohalogenado de la fórmula $[C(A)_2=C(B)]_n-(CTFE)-W$ incluye $CH_2=CH-(CTFE)-Br$ (siendo n igual a 1, en donde este telómero es el compuesto 4-bromo-3-cloro-3,4,4-trfluoro-1-buteno ("BCTFB").

Como también se indicó anteriormente, el macromonómero también puede incorporar opcionalmente grupos azufre u oxígeno, en donde el macromonómero tiene la fórmula $X-[C(A)_2C(B)(B')]_n-Q[CY=C(Z)(Z')]$ o $[C(A)_2=C(B)]_n-Q[C(Y)(Y')-C(Z)(Z')]-X'$, en la que Q es S u O. El oxígeno se puede incorporar, por ejemplo, mediante copolimerización con éteres de vinilo tales como $H_2C=CHOR$, en la que R = un alquilo. El azufre se puede incorporar, por ejemplo, mediante copolimerización con tioéteres de vinilo tales como $H_2C=CHSR$ en la que R = un alquilo. Cada una de estas reacciones puede realizarse de acuerdo con métodos convencionalmente conocidos en la técnica. Lo más preferiblemente, ni oxígeno ni azufre están presentes.

Si bien se espera que este telómero/monómero/macromonómero tenga muchas aplicaciones, es particularmente interesante para la síntesis de copolímeros de injerto PCTFE, que pueden lograrse mediante polimerización por radicales libres de acuerdo con un proceso muy similar al proceso de telomerización por radicales libres empleado para la síntesis del telómero. En una primera etapa, el telómero $X-[C(A)_2C(B)(B')]_n-CY=C(Z)(Z')$ o $[C(A)_2=C(B)]_n-[C(Y)(Y')-C(Z)(Z')]-X'$ se hace reaccionar con un monómero CTFE en presencia de un iniciador por radicales libres. Esta reacción polimeriza el monómero CTFE dando PCTFE, que sirve como componente de cadena principal de un copolímero de injerto PCTFE, y en donde se unen los sustituyentes colgantes $X'-[C(A)_2C(B)(B')]_n-$ o $-[C(Y)(Y')-C(Z)(Z')]-X'$ a la cadena principal de PCTFE a medida que avanza la reacción. Los componentes colgantes se reticulan después por medio del grupo terminal colgante X o X' con uno o más agentes de reticulación, completando así la síntesis del copolímero de injerto PCTFE.

Al igual que la reacción de telomerización a modo de ejemplo descrita anteriormente, la reacción de polimerización de injerto por radicales libres puede realizarse en masa sin un disolvente o en disolución, emulsión (que incluye una miniemulsión o microemulsión) o suspensión (que incluye una minisuspensión o microsuspensión), cada uno con un disolvente. Preferiblemente, el proceso se lleva a cabo en emulsión o en suspensión con un disolvente. La reacción de polimerización por radicales libres puede realizarse en el mismo recipiente o en el mismo tipo de recipiente que la reacción de telomerización por radicales libres. En un proceso preferido, el recipiente del reactor se carga en primer lugar con el telómero $X-[C(A)_2C(B)(B')]_n-CY=C(Z)(Z')$ o $[C(A)_2=C(B)]_n-[C(Y)(Y')-C(Z)(Z')]-X'$, un disolvente y un iniciador por radicales libres, después de lo cual se añade el monómero CTFE. Preferiblemente, el disolvente se carga previamente en el recipiente del reactor.

Se puede usar cualquier iniciador por radicales libres disponible comercialmente para la polimerización por radicales del copolímero de injerto, siendo los sistemas iniciadores redox los más preferidos. De forma similar al proceso de telomerización por radicales libres empleado para la síntesis del telómero, la reacción de polimerización por radicales libres entre CTFE y el macromonómero telomérico $X-[C(A)_2C(B)(B')]_n-CY=C(Z)(Z')$ o $[C(A)_2=C(B)]_n-[C(Y)(Y')-C(Z)(Z')]-X'$ se realiza preferiblemente con una relación en moles inicial del macromonómero telomérico $X-[C(A)_2C(B)(B')]_n-CY=C(Z)(Z')$ o $[C(A)_2=C(B)]_n-[C(Y)(Y')-C(Z)(Z')]-X'$ en una relación en moles de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 20:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

Preferiblemente, la relación en moles inicial entre el iniciador por radicales libres y la combinación de CTFE y el telómero en el recipiente de reacción es una relación en moles monómero (combinado):iniciador de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 10.000:1, más preferiblemente de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1.000:1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 500:1. De manera similar a la reacción de telomerización, el iniciador por radicales se añade generalmente de forma gradual a lo largo del transcurso de la reacción, comenzando con una carga inicial rápida de iniciador que se proporciona para que afecte el inicio de la polimerización. En la carga inicial, generalmente se añaden de aproximadamente 10 ppm/min a aproximadamente 1.000 ppm/min durante un período de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 30 minutos. Esta operación va seguida de una carga lenta, gradual y continua del iniciador durante un período de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas, o hasta que la polimerización haya concluido. En la carga continua, generalmente se añaden de aproximadamente 0,1 ppm/min a aproximadamente 30 ppm/min de iniciador. La relación en moles del monómero total consumido (CTFE más telómero) con respecto al iniciador por radicales dependerá del peso molecular deseado. Cualquiera de los iniciadores de radicales libres descritos en la presente memoria para la reacción de telomerización es útil para la copolimerización de injerto del fluoropolímero. Los iniciadores por radicales libres más preferidos para la reacción de copolimerización de injerto también son 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de di-terc-butilo y peroxipivalato de terc-butilo.

Los mismos disolventes preferidos para la reacción de telomerización se prefieren tanto para la reacción de

polimerización de injerto como para la reticulación del telómero injertado, que incluye los disolventes de la familia FLUORINERT® de 3M Company, siendo los disolventes más preferidos 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 usada en la reacción podría determinarse por parte de un experto en la técnica y se usa preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 30% a aproximadamente 60% en peso, basado en el peso combinado de los reactantes monoméricos y teloméricos, el iniciador por radicales libres y el disolvente, siendo codisolventes y tensioactivos de forma similar opcionales. Cuando está presente un codisolvente, el disolvente comprende preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% en peso del disolvente y codisolvente combinados. Como se indicó anteriormente, los procesos de polimerización en emulsión y en suspensión generalmente usan un medio de reacción que incluye agua como codisolvente en combinación con un disolvente orgánico, típicamente agua desionizada purificada con nitrógeno. Por consiguiente, cuando hay agua presente, se prefiere que el medio de reacción comprenda además un tensioactivo tal como un emulsionante. Como se mencionó anteriormente, el tensioactivo cuando está presente, incluye preferiblemente de más de 0% a aproximadamente 10% en peso del sistema disolvente, es decir, el peso del disolvente solo o de una combinación de un disolvente y un codisolvente, más preferiblemente de más de 0% a aproximadamente 5% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 3% en peso del sistema disolvente. Como se mencionó anteriormente, los tensioactivos preferidos son tensioactivos aniónicos, particularmente tensioactivos aniónicos perfluorados.

Los agentes de reticulación preferidos incluyen de forma no exclusiva sistemas basados en peróxidos e isocianurato de trialilo, particularmente cuando el telómero/monómero/macromonómero contiene átomos de yodo y/o de bromo en la posición terminal de la molécula (X o X'). Dichos sistemas basados en peróxido son bien conocidos. El agente de reticulación se emplea preferiblemente a una concentración de aproximadamente 2% a aproximadamente 20%, más preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 15% y lo más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, basada en el peso combinado de los sólidos, es decir, el peso de la cadena principal de PCTFE con cadenas colgantes de telómero.

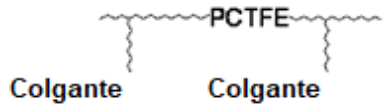
Las temperaturas de reacción tanto para la reacción de polimerización de injerto como para la reacción de reticulación son preferiblemente de aproximadamente 20 ºC a aproximadamente 250 ºC. La polimerización de injerto se realiza más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 55 ºC a aproximadamente 140 ºC. La reacción de reticulación se lleva a cabo lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 160 ºC a aproximadamente 240 ºC. El control de la temperatura de reacción es un factor importante para controlar el peso molecular final del producto de reacción del copolímero de injerto PCTFE, porque las temperaturas elevadas producirán mayores velocidades de reacción. Durante cada reacción, el recipiente de reacción, por ejemplo, un autoclave, se mantiene preferiblemente a una presión interior de aproximadamente 1,5 bares (0,150 MPa) a aproximadamente 100 bares (10 MPa), más preferiblemente de aproximadamente 3,5 bares (0,35 MPa) a aproximadamente 55 bares (5,5 MPa), aún más preferiblemente de aproximadamente 10 bares (1,0 MPa) a aproximadamente 42 bares (4,2 MPa), y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 bares (2,0 MPa) a aproximadamente 35 bares (3,5 MPa). Las presiones elevadas también producirán mayores velocidades de reacción. Si bien son preferidos, estos intervalos de temperatura y presión no pretenden ser estrictamente limitantes. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente con agitación para garantizar un mezclamiento adecuado, y la velocidad de agitación la determina un experto en la técnica, que típicamente es de aproximadamente 5 rpm a aproximadamente 800 rpm, dependiendo de la geometría del agitador y el tamaño del recipiente.

Además, la polimerización por radicales libres puede tener lugar opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena son compuestos de sulfhidrilo tales como alquil mercaptanos, por ejemplo, n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, ácido tioglicólico y sus ésteres, y mercaptoalcanoles tales como 2-mercaptoetanol. Si se emplea, la cantidad de agentes de transferencia de cadena utilizada es preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 5% en peso, basada en el peso combinado de los monómeros, más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 1,5% en peso, basada en el peso combinado de los monómeros. Cuando se usan, los agentes de transferencia de cadena tienen una constante de transferencia de cadena preferida de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3,0. Sin embargo, la polimerización en ausencia de un agente de transferencia de cadena es la más preferida.

La polimerización también puede catalizarse utilizando un acelerador de metal de transición junto con el sistema iniciador redox. Los aceleradores y catalizadores pueden reducir en gran medida el tiempo de polimerización. Puede usarse cualquier metal de transición disponible comercialmente como acelerador. Los metales de transición preferidos incluyen cobre, plata, titanio, zinc, ion ferroso, y mezclas de los mismos. El ion ferroso es el más preferido. Opcionalmente, la polimerización se puede acelerar aún más mediante la inclusión de compuestos adicionales a base de peróxido en el sistema iniciador redox. Por ejemplo, se pueden añadir al recipiente de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000 ppm (partes por millón), preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000 ppm, de compuesto adicional a base de peróxido para acelerar la polimerización. Cuando se usa un compuesto adicional a base de peróxido, se puede añadir en el mismo intervalo especificado para el iniciador por radicales principal o en un intervalo diferente según lo determine un experto en la técnica.

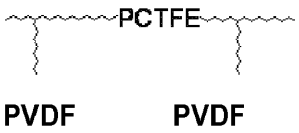
Con la reticulación de los grupos colgantes de telómero se logra la síntesis de copolímeros de injerto PCTFE que

tienen un componente de cadena principal de PCTFE y varios grupos colgantes unidos a dicho componente de cadena principal de PCTFE. Éstos también pueden denominarse copolímeros de injerto poli(CTFE) y pueden representarse mediante la fórmula general:

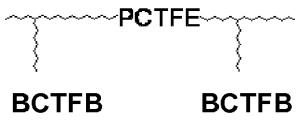


En una realización preferida, el copolímero de injerto PCTFE es PCTFE-g-PCTFE, que tiene la fórmula:

En otra realización preferida, el copolímero de injerto PCTFE es PCTFE-g- (poli)VDF (es decir, PCTFE-g-PVDF), que tiene la fórmula:



En otra realización preferida adicional, el copolímero de injerto PCTFE es PCTFE-g-(poli)BCTFB (es decir, PCTFE-g-BCTFB), que tiene la fórmula:



Los copolímeros de injerto PCTFE (por ejemplo, los copolímeros de injerto PCTFE-g-PCTFE, PCTFE-g-PVDF o PCTFE-g-BCTFB, como se indicó anteriormente) tendrán una longitud de cadena principal de PCTFE que incluye una o más unidades de cadena de cuatro carbonos (C_4), que normalmente tiene al menos dos (C_8) o tres (C_{12}) unidades de cadena de cuatro carbonos, y la cadena principal tendrá al menos un grupo colgante, que incluye preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 grupos colgantes unidos a dicho componente de cadena principal de PCTFE. La estructura y las propiedades del copolímero de injerto están directamente controladas por el telómero a partir del cual se forma, y estas pueden manipularse mediante la modificación del telómero. Además, el peso molecular del copolímero de injerto puede aumentarse mediante la adición continua de monómeros a lo largo del transcurso de la reacción, manteniendo una reacción continua como lo determinaría un experto en la técnica. Cuando se añade de manera continua monómero adicional a lo largo del transcurso de la reacción, se añade preferiblemente a una velocidad igual a la velocidad de consumo para mantener una presión constante en el recipiente. Si se desea, se pueden introducir cargas adicionales graduales de iniciador en el recipiente a lo largo del transcurso de la reacción para mantener la polimerización. Los copolímeros de injerto PCTFE pueden recuperarse del recipiente de reacción usando métodos convencionales en la técnica, tales como filtración y secado o por precipitación. Al igual que con el telómero, otros métodos útiles incluyen evaporar o liofilizar los solventes, precipitar los sólidos de la mezcla de solvente/producto de reacción con un agente aglomerante o coagulante tal como el carbonato de amonio, o extracción líquido-líquido, operación seguida de filtración o centrifugación.

Después de la recuperación de los copolímeros de injerto de PCTFE, los copolímeros pueden combinarse con diversos aditivos dependiendo de su aplicación de uso final. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen: estabilizantes oxidativos y térmicos, lubricantes, agentes de desmoldeo, materiales ignífugos, inhibidores de la oxidación, supresores de la actividad de oxidación, tintes, pigmentos y otros agentes colorantes, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizantes frente a la luz ultravioleta, materiales de carga orgánicos o inorgánicos, que incluyen materiales de carga particulados y fibrosos, agentes de refuerzo, nucleadores, plastificantes, así como otros aditivos convencionales conocidos en la técnica. Estos pueden usarse en cantidades, por ejemplo, de hasta aproximadamente 10% en peso de la totalidad de la composición. Los estabilizantes frente a la luz ultravioleta representativos incluyen varios resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles, benzofenonas y similares. Los lubricantes y agentes de desmoldeo adecuados incluyen ácido esteárico, alcohol estearílico y estearamidas. Los ejemplos de retardadores de llama incluyen compuestos halogenados orgánicos, que incluyen decabromodifenil éter y similares, así como compuestos inorgánicos. Los agentes colorantes adecuados que incluyen tintes y pigmentos incluyen sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio, dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino, nigrosina, negro de carbono y similares. Los estabilizantes oxidativos y térmicos representativos incluyen haluros de metales del Grupo I de la tabla periódica de los elementos, tales como haluros de sodio, haluros de potasio, haluros de litio; así como haluros cuprosos; y además, cloruros, bromuros, yoduros. También, fenoles impedidos, hidroquinonas, aminas aromáticas, así como elementos sustituidos de los grupos mencionados anteriormente y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de plastificantes incluyen lactamas

tales como caprolactama y lauril lactama, sulfonamidas tales como o,p-toluenosulfonamida y N-etil, N-butilbencilsulfonamida, y combinaciones de cualquiera de los anteriores, así como otros plastificantes conocidos en la técnica.

Los copolímeros de injerto de la invención son particularmente útiles como películas en la formación de artículos tales como envases, bolsas, bolsas verticales, recipientes y envases blíster para el almacenamiento de alimentos y productos médicos, o como películas de tapa en recipientes o bandejas. Los copolímeros de injerto también son útiles para formar artículos tales como botellas, tubos y varias otras estructuras. Dichos artículos se forman a través de métodos bien conocidos en la técnica. Las películas de la invención incluyen películas monocapa formadas a partir de copolímeros de injerto PCTFE, así como películas multicapa que comprenden, por ejemplo, al menos una capa de un fluoropolímero, por ejemplo, homopolímero PCTFE, unida a al menos una capa del copolímero de injerto PCTFE.

Una película monocapa se forma preferiblemente usando técnicas de extrusión bien conocidas. En una película multicapa, la capa o capas de copolímero de injerto PCTFE y cualquier otra capa se unen preferiblemente entre sí por coextrusión. Por ejemplo, el material polimérico para las capas individuales se alimenta a tolvas de alimentación de un número similar de extrusoras, manejando cada extrusora el material para una o más de las capas. Las corrientes fundidas y plastificadas procedentes de las extrusoras individuales se alimentan a una matriz de coextrusión de un único colector. Mientras están en la matriz, las capas se yuxtaponen y se combinan, luego emergen de la matriz como una única película de múltiples capas de material polimérico. Después de salir de la matriz, la película se moldea sobre un primer rodillo de moldeo a temperatura controlada, se hace pasar alrededor del primer rodillo y luego se alimenta a un segundo rodillo de temperatura controlada, que normalmente está más frío que el primer rodillo. Los rodillos de temperatura controlada controlan en gran medida la velocidad de enfriamiento de la película después de que sale de la matriz. Se pueden emplear rodillos adicionales. En otro método, el aparato de formación de película puede ser uno al que se hace referencia en la técnica como un aparato de película soplada e incluye un cabezal de matriz circular de múltiples colectores para película soplada por borboteo a través del cual la composición de película plastificada se fuerza y se forma dando como resultado una burbuja de película que finalmente se puede colapsar y formar para producir una película. Los procesos de coextrusión para formar laminados de películas y láminas son generalmente conocidos. Las técnicas típicas de coextrusión se describen en las patentes de EE.UU. 5.139.878 y 4.677.017. El material polimérico también puede formarse para dar tubos usando métodos que son bien conocidos en la técnica, tales como extrudir el material polimérico a través de una matriz anular.

Alternativamente, las capas de película individuales en una película multicapa pueden formarse primero como capas separadas y luego laminarse juntas con calor y presión. Los procedimientos de laminación son bien conocidos en la técnica. Típicamente, la laminación se realiza colocando las capas individuales unas sobre otras en condiciones de suficiente calor y presión para hacer que las capas se combinen para formar una película unitaria. Por ejemplo, las capas individuales pueden colocarse una sobre la otra y la combinación puede hacerse pasar a través de la línea de contacto de un par de rodillos de laminación calentados mediante métodos bien conocidos en la técnica. Típicamente, la laminación puede realizarse con o sin capas adhesivas intermedias. En la realización preferida de esta invención, no se usa ninguna capa adhesiva intermedia entre las capas de copolímero y fluoropolímero. El calentamiento para la laminación se puede realizar a temperaturas que varían de aproximadamente 120 ºC a aproximadamente 225 ºC, preferiblemente de aproximadamente 150 ºC a aproximadamente 175 ºC, a presiones que varían de aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) a aproximadamente 100 psig (0,69 MPa), durante aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 5 minutos, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 1 minuto.

Las películas de los copolímeros de injerto PCTFE pueden variar en espesor, pero son particularmente deseables por tener propiedades de barrera frente a la humedad mejoradas cuando se forman como películas finas. En las realizaciones preferidas, las películas de PCTFE-g-PCTFE tienen un espesor de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 150 µm, más preferiblemente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 100 µm, aún más preferiblemente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 50 µm, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 10 µm. El espesor de las películas multicapa que incorporan una película de copolímero de injerto PCTFE de la invención variará según lo determine un experto en la técnica. Como ejemplo, una película de copolímero de injerto PCTFE de la invención puede unirse a una película de fluoropolímero PCTFE, tal como una película de PCTFE ACLAR®, que está disponible comercialmente en Honeywell International Inc. de Morristown, NJ, que tiene un espesor de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 150 µm, preferiblemente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 100 µm y más preferiblemente de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 50 µm. Si bien se prefieren dichos espesores, debe entenderse que pueden producirse otros espesores de película para satisfacer una necesidad particular y, sin embargo, estar dentro del alcance de la presente invención.

La barrera frente a la humedad de la película de copolímero de injerto PCTFE de la invención se determina midiendo la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de las películas mediante el procedimiento establecido en la norma ASTM F1249. En la realización preferida, los envases, las películas y los artículos formados a partir de las películas de copolímero de injerto PCTFE de la invención tienen una WVTR de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 1 g/645 cm^2/día (1 g/100 $pulg^2$/día) de la totalidad de la película o artículo a 37,8 ºC y el 100% de humedad relativa (HR), preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1 g/645 cm^2/día (0,1 g/100 $pulg^2$/día) de la totalidad de la película o artículo, y más preferiblemente de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,05 g/645 cm^2/día (0,05 g/100 $pulg^2$/día). Como es bien sabido en la técnica, la velocidad de transmisión de vapor de agua está directamente influenciada por el espesor total de la película. Estos intervalos se

basan en películas de copolímero de injerto PCTFE monocapa que tienen un espesor inferior a 150 µm, siendo un espesor de película típico de aproximadamente 1 µm m a aproximadamente 50 µm.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitativos sirven para ilustrar la invención:

1. Br-CF_2CFCl-Br (Br-CTFE-Br)

Se sintetizó Br-CF_2CFCl-Br (Br-CTFE-Br) tal como se informa en la bibliografía. Véase J Guiot et al., "*Synthesis and Copolymerization of Fluorinated Monomers Bearing a Reactive Lateral Group. XX. Copolymerization of Vinylidene Fluoride with 4-Bromo-1,1,2-trifluorobut-1-ene*, ", 43 J. POLYMER SCI. PT. A: POLYMER CHEM. 917-35 (2005).

2. Telomerización por radicales **de CTFE con Br-CTFE-Br**

La telomerización por radicales de CTFE con Br-CTFE-Br como telógeno se realizó en un autoclave de 600 ml, provisto de válvulas de entrada y salida, un manómetro y un disco de ruptura. Este autoclave fue desgasificado y presurizado con 2 MPa (20 bar) de nitrógeno para verificar si había fugas. Luego, se llevó a cabo un vacío de 0,4 Pa (0,004 mbar) durante 30 minutos. Bajo vacío, los reactivos no volátiles, telógeno Br-CF_2-CFCl-Br (194,9 g, 0,72 mol.), $C_4H_5F_5$ (250 ml) y el iniciador de peroxipivalato de terc-butilo (99,7 g, 0,43 mol., 50% con respecto al CTFE) se transfirieron al autoclave. La válvula del autoclave se cerró y se congeló en una mezcla de acetona/nitrógeno líquido. Luego, se introdujo la cantidad requerida de CTFE (100 g, 0,86 mol., 1,2 equiv. con respecto al Br-CF_2-CFCl-Br) en la mezcla por pesada doble. El autoclave se dejó calentar a temperatura ambiente, y luego 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. Se observó una exotermia de aproximadamente 18-30 °C (que dio lugar a una presión máxima, P = 1,1 MPa (11 bar)), después de lo cual la presión cayó a 0,3 MPa (3 bar). Después de 16 h de reacción, el autoclave se colocó en un baño de hielo durante aproximadamente 60 minutos (P = 0-0,1 MPa (0-1 bar)) y se liberó progresivamente CTFE sin reaccionar (35 g) (conversión de CTFE > 60%). Después de abrir el autoclave, la mezcla total del producto se destiló y se produjo 112 g. El total de fracciones que contenían telómeros CTFE fue: 36,6 g de mezcla (monoaducto y diaducto), 32,0 g de diaducto y 43,0 g de n > 2. Las muestras se caracterizaron por espectroscopia de RMN de ^{19}F.

RMN de telómero Br$(CTFE)_2$Br

La Figura 1 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F de Br-CF_2-CFCl- $(CF_2$-CFCl$)_n$-Br en la que n es superior a 5.

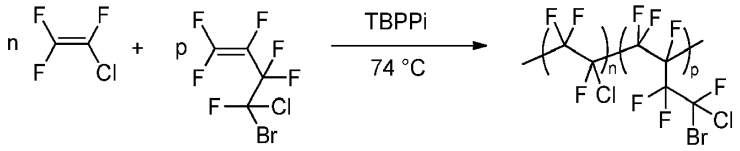
3. Deshalogenación de Br$(CTFE)_2$Br para la síntesis de 4-cloro-4-bromoperfluoro-1-buteno (C_4Br^{CTFE})

Se dispusieron 3,85 g (58,9 mmol 3,0 equivalentes/telómero) de Zn en polvo fino y 50 ml de THF en un matraz de vidrio de fondo redondo de tres bocas barrido por un flujo de argón y provisto de un condensador mantenido a 25 ºC con un baño de agua circulante, una barra de agitación magnética y un embudo de goteo. Con agitación vigorosa, el zinc se activó por medio de unas pocas gotas de bromo (Br_2). A continuación, se añadió gota a gota el telómero Br-CTFE-CTFE-Br correspondiente (10,0 g, 19,6 mmol) a la mezcla heterogénea. Se observó una exotermia de aproximadamente 8-10 ºC. Después de completar la adición, la mezcla se dejó reaccionar a 70 ºC durante 24 horas. El exceso de zinc se eliminó por cromatografía instantánea y las sales de zinc (ZnX_2, X = Cl, Br) al extraer la mezcla de reacción con diclorometano seguido de agua. Después de la evaporación del disolvente y la destilación a presión reducida, se obtuvieron 3,54 g de un líquido incoloro (rendimiento = 46%) (CF_2=CF-CF_2CFClBr, C_4Br^{CTFE}).

Espectroscopía de RMN de C_4Br^{CTFE}

La Figura 2 ilustra el espectro de RMN de ^{19}F de CF_2=CF-$(CF_2$-CFCl$)_n$-Br en donde n es superior a 5.

4. Copolimerización por radicales de CTFE con C_4Br^{CTFE} (Procedimiento en tubos de Carrius)



Las reacciones se realizaron en tubos de Carrius de borosilicato gruesos (longitud 130 mm, diámetro interno 10 mm, espesor 2,5 mm; para un volumen total de 8 cm^3). Después de la introducción del peroxipivalato de terc-butilo (38,5 mg, ~2,0% en moles con respecto al monómero), C_4Br (1,62 g, 5,6 mmol, 70% en moles en la alimentación) y $C_4H_5F_5$ (3,5 g), el tubo se conectó a un colector y luego se enfrió en nitrógeno líquido. Después de cinco ciclos de congelación y descongelación, la cantidad adecuada de gas CTFE (0,28 g, 2,4 mmol, 30% en moles en la alimentación) se quedó atrapada en el tubo enfriado en nitrógeno líquido bajo 20 mm Hg. Para introducir las cantidades de CTFE objetivo, se realizó una calibración previa para vincular la presión de gas (Pa (bares)) con el peso introducido (g). El tubo se selló mientras se sumergía en nitrógeno líquido y se dejó en agitación a 74ºC durante 16 h. Después de la reacción, el tubo se rompió y la mezcla de reacción se analizó por espectroscopía de RMN de ^{19}F y ^{1}H. Los copolímeros se precipitaron

a partir de pentano frío y se secaron hasta peso constante.

RMN de copolímero de injerto P(CTFE-g-CTFE)

RMN de ^{19}F (Figura 3, $CDCl_3$, 20 ºC) δ ppm: -62.5 (m, CF_2-CFCl-Br, IF), -105 a -115 (m, -CF_2-CFCl-, 2F), -125 a -132 (m, -CF_2-CFCl-, 2F).

5. Síntesis de telómeros Br-[-VDF-]$_n$-(CTFE)-Br (n = 1, 2)

La telomerización del fluoruro de vinilideno (VDF) en presencia de 3 equivalentes de Br-CTFE-Br (100% de Br-CTFE-Br recuperado a partir de la última reacción de telomerización) iniciada por el peroxipivalato de terc-butilo (TBPPi) se realizó en $C_4F_5H_5$, con 17 g de VDF. Esto dio lugar a una excelente conversión de VDF (> 99%). Después de la reacción y eliminación del disolvente, el espectro de RMN de ^1H del producto bruto mostró la presencia de picos característicos de las unidades de metileno de VDF. El espectro de RMN de ^{19}F indicó que el producto es una mezcla de Br-CTFE-VDF-Br y Br-CTFE $(VDF)_2$-Br. Se aislaron varios telómeros líquidos con n = 1, 2 por destilación que dio lugar a dos fracciones aisladas interesantes, una que consistía en Br-CTFE-(VDF)-Br solamente, mientras que la otra contenía Br-CTFE-$(VDF)_2$-Br con pequeñas trazas de Br-CTFE-$(VDF)_n$-Br de alto peso molecular (n > 2). Se aislaron productos Br-CTFE-(VDF)-Br y Br-CTFE-$(VDF)_2$-Br y las estructuras de los telómeros se confirmaron mediante espectroscopia RMN de ^{19}F (Figura 4). El total de la fracción que contenía telómeros VDF = 51 g y el rendimiento de la reacción fue del 57%.

6. Síntesis de un monómero F_2C=CFCH_2CF_2Br (monómero C_4) por deshalogenación

Se llevaron a cabo cuatro reacciones de deshalogenación de la fracción que contenía Br-CTFE-$(VDF)_n$-Br (n = 1) en presencia de 1,5 equivalentes de Zn en presencia de THF a 0 ºC. Comparando los espectros de RMN de ^{19}F antes y después de la deshalogenación se confirmó que se sintetizó el monómero C_4 como lo demuestran los dobletes de dobletes (de dobletes) asignados a los 3 átomos de flúor no equivalentes en el grupo terminal CF_2= CF centrados en -98, -118 y -173 ppm. Esto fue concomitante a la desaparición de los picos del $BrCF_2$ entre -60 y -65 ppm. La estructura del producto C_4Br se confirmó mediante espectroscopia de RMN de ^1H, ^{19}F (Figura 5) y ^{13}C. Las condiciones óptimas para la deshalogenación de telómeros son: a. Adición gota a gota de Br-CTFE-(VDF)-Br a 0 ºC; b. Disolvente: THF (100% de conversión, 34-38% de rendimiento); c. 1,5 equivalentes de Zn; y d. Purificación utilizando solo destilación al vacío.

7. Copolimerización de injerto por radicales de CTFE (y VDF) con C_4Br

Se llevaron a cabo copolimerizaciones exitosas de CTFE con monómero C_4 Br (que contenía una cantidad de THF del 5-10%) iniciadas por el peroxipivalato de terc-butilo (TBPPi) y dieron lugar a PCTFE que contenía grupos laterales de CF_2Br (polvo blanco). C. Con una alimentación del 5% en moles y el 15% en moles de C_4Br, los copolímeros obtenidos fueron parcialmente solubles en DMF (mientras que el PCTFE fue totalmente insoluble) e insolubles en cloroformo. Por el contrario, a partir de una alimentación del 30% en moles de C_4Br el copolímero obtenido fue soluble en cloroformo y DMF. El espectro de RMN de ^{19}F del polímero obtenido indicó la presencia de una unidad de CTFE y la incorporación de monómero C_4Br como se demuestra mediante las señales a -45 ppm y -182 ppm asignadas a CF_2Br y CF respectivamente, y la ausencia de C_4Br libre (picos a -98, - 118 y -173 ppm) (Figura 6). El polímero obtenido también se caracterizó por espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y cromatografía de exclusión por tamaño. La distribución monomodal evidencia la formación de un copolímero y no una mezcla de PCTFE y copolímero.

8. Copolimerización por radicales de CTFE (con BCTFB)

Se obtuvo un suministro de BCTFB haciendo reaccionar etileno con CTFE dibromado en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano a 120 ºC durante 4 horas usando una mezcla de peroxipivalato de terc-butilo (TBPPi, 3% en moles) y 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, 4,5% en moles) como iniciadores por radicales, siendo la estructura resultante Br-CF_2-CFCl-CH_2-CH_2-Br después de una destilación al vacío. Esto se deshidrocloró con KOH en metanol a reflujo durante 15 horas, formando de este modo Br-CF_2-CFCl-CH=CH_2 (BCTFB) La copolimerización por radicales exitosa de CTFE (96% en moles en la alimentación) con BCTFB iniciada por TBPPi (2% en moles con respecto a ambos monómeros) se llevó a cabo a 74 ºC en un autoclave de 100 ml. El espectro de RMN de ^{19}F del polímero obtenido se muestra en la Figura 7.

Si bien la invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Se pretende que las reivindicaciones se interpreten de forma que abarquen la realización descrita, las alternativas que se han analizado anteriormente y todos sus equivalentes.

Otras realizaciones numeradas de la invención

1. Un proceso para la síntesis de copolímeros de injerto PCTFE-(policlorotrifluoroetileno-) g-poli(M), comprendiendo el procedimiento:

a) proporcionar una molécula que tiene la fórmula:

$X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}Q\ [CY{=}C(Z)(Z')]$

o

$[(A)_2{=}C(B)]_n\text{-}Q\ [C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X'$,

en la que A es H o F; B y B' son H, F o Cl, y no son necesariamente iguales; X y X' son Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); Y e Y' son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); y en la que Z y Z' son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); Q es opcional y es oxígeno (O) o azufre (S); y n es al menos 1; y

b) hacer reaccionar la molécula $X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}Q\ [CY{=}C(Z)(Z')]$ o

$[(A)_2{=}C(B)]_n\text{-}Q[C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X'$ con un monómero CTFE en presencia de un iniciador por radicales libres, formando así el monómero CTFE para dar un componente de cadena principal del copolímero de injerto poli-CTFE componente principal que tiene uno o más componentes monoméricos colgantes

$X'\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}$ o $\text{-}[C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X'$ unidos al mismo.

2. El procedimiento de acuerdo con la realización 1, que comprende además hacer reaccionar los componentes monoméricos colgantes

$X'\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}$ o $\text{-}[C(Y)(Y')\text{-}C(Z)(Z')]\text{-}X'$ con un agente de reticulación, polimerizando así los componentes monoméricos colgantes.

3. El procedimiento de acuerdo con la realización 2, en el que dicho agente de reticulación comprende isocianurato de trialilo, un peróxido, o una combinación de los mismos.

4. El procedimiento de acuerdo con la realización 1, en el que n es de 1 a 10.

5. El procedimiento de acuerdo con la realización 1, en el que X o X' es Br.

6. El procedimiento de acuerdo con la realización 1, en el que el iniciador por radicales libres comprende peroxipivalato de terc-butilo o 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano o peróxido de butilo diterciario.

7. Un copolímero de injerto PCTFE-g-poli(M) que tiene un componente de cadena principal de PCTFE y una pluralidad de grupos colgantes unidos a dicho componente de cadena principal de PCTFE.

8. El copolímero de injerto PCTFE-g-poli(M) de acuerdo con la realización 7, en el que el grupo colgante comprende policlorotrifluoroetileno (PCTFE).

9. El copolímero de injerto PCTFE-g-poli(M) de acuerdo con la realización 7, en el que el grupo colgante es fluoruro de polivinilideno (PVDF).

10. El copolímero de injerto PCTFE-g-poli(M) de acuerdo con la realización 7, en el que el grupo colgante es 4-bromo-3-cloro-3,4,4-trfluoro-1-buteno (BCTFB).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de una molécula de telómero monohalogenado que tiene la fórmula X-[$C(A)_2C(B)(B')]_n$-CY=C(Z)(Z'), comprendiendo el procedimiento:

a) hacer reaccionar un taxógeno de la fórmula $C(A)_2$=C(B)(B'), en la que A es H o F; y B y B' son H, F o Cl, y no son necesariamente iguales, con un telógeno halogenado de la fórmula XC(Y)(Y') C(Z)(Z')-X', en el presencia de uno o más iniciadores por radicales libres, en la que X y X' son Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); Y e Y 'son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); y Z y Z' son F, Br, Cl o I (y no son necesariamente iguales); formando de este modo un telómero dihalogenado de la fórmula:

$$X\text{-}[C(A)_2C(B)(B')]_n\text{-}[C(Y)(Y')C(Z)(Z')]\text{-}X'$$

en la que n es al menos 1

y

b) deshalogenar el telómero dihalogenado para formar la molécula de telómero monohalogenado que tiene la fórmula X-$[C(A)_2C(B)(B')]_n$-CY=C(Z)(Z').

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el taxógeno $C(A)_2$ C(B)(B') se selecciona del grupo que consiste en: CH_2=CH_2 (etileno), CH_2=CF_2 (fluoruro de vinilideno, "VDF"), CH_2=CCl_2, (cloruro de vinilideno, "VDC") y CF_2=CFCl (CTFE).

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el telógeno X-C(Y)(Y')-C(Z)(Z')-X' se selecciona del grupo que consiste en: $BrCF_2CFClBr$ (CTFE dibromado), $CF_2ClCFClI$, y $CF_2BrCFClI$.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que n es de 1 a 20.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que n es de 1 a 10.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que n es de 1 a 5.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el iniciador por radicales libres se selecciona del grupo que consiste en 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano y l peroxipivalato de terc-butilo.

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que hacer reaccionar el taxógeno $C(A)_2C(B)(B')$ y el telógeno X-C(Y)(Y')-C(Z)(Z')-X' se lleva a cabo en un medio seleccionado del grupo que consiste en: en masa sin disolvente, en disolución, en una emulsión (que incluye una miniemulsión o microemulsión) y en una suspensión (que incluye una minisuspensión o microsuspensión).

9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que una relación en moles inicial del taxógeno $C(A)_2C(B)(B')$ con respecto al telógeno X-C(Y)(Y')-C(Z)(Z')-X' es de 10:1 a 1:20.

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que una relación en moles inicial del taxógeno $C(A)_2C(B)(B')$ con respecto al telógeno X-C(Y)(Y')-C(Z)(Z')-X' es de 3:1 a 1:5.

11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una relación en moles inicial entre el iniciador por radicales libres y el taxógeno combinado $C(A)_2C(B)(B')$ y el telógeno X-C(Y)(Y')-C(Z)(Z')-X' es de 10:1 a 10.000:1.

12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera las reivindicaciones 1 a 10, en el que una relación en moles inicial entre el iniciador por radicales libres y el taxógeno combinado $C(A)_2C(B)(B')$ y el telógeno X-C(Y)(Y')-C(Z)(Z')-X' es de 100:1 a 500:1.

13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera las reivindicaciones 1 a 12, que comprende, además, después de la etapa a) pero antes de la etapa b), recuperar el telómero dihalogenado usando destilación.

14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la deshalogenación del telómero dihalogenado se realiza en presencia de: zinc, magnesio, estaño, sodio, o potasio; en presencia de un disolvente seleccionado del grupo que consiste en: ácido acético, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (glima), etilenglicol, dimetilformamida (DMF), metanol, etanol, e hidróxido de potasio en una disolución de metanol o etanol; a una temperatura de 0 ºC a 150 ºC.

15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la deshalogenación del telómero dihalogenado se realiza con polvo de zinc y un disolvente de tetrahidrofurano (THF) a una temperatura de 0 ºC a 40 ºC.

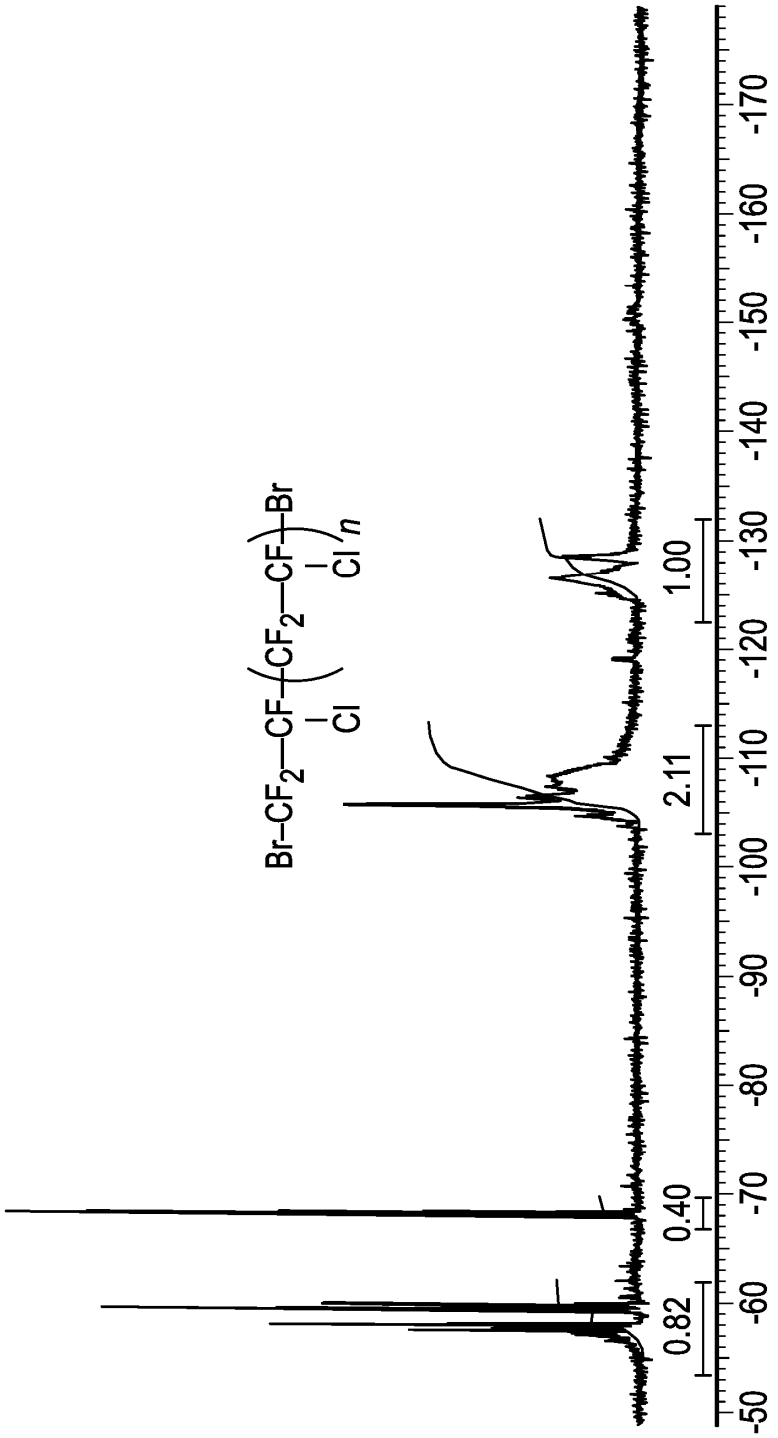

Br–CF2–CF–(CF2–CF)n–Br
Cl
Cl
0.82
0.40
2.11
1.00
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
-120
-130
-140
-150
-160
-170
ppm

FIG. 1

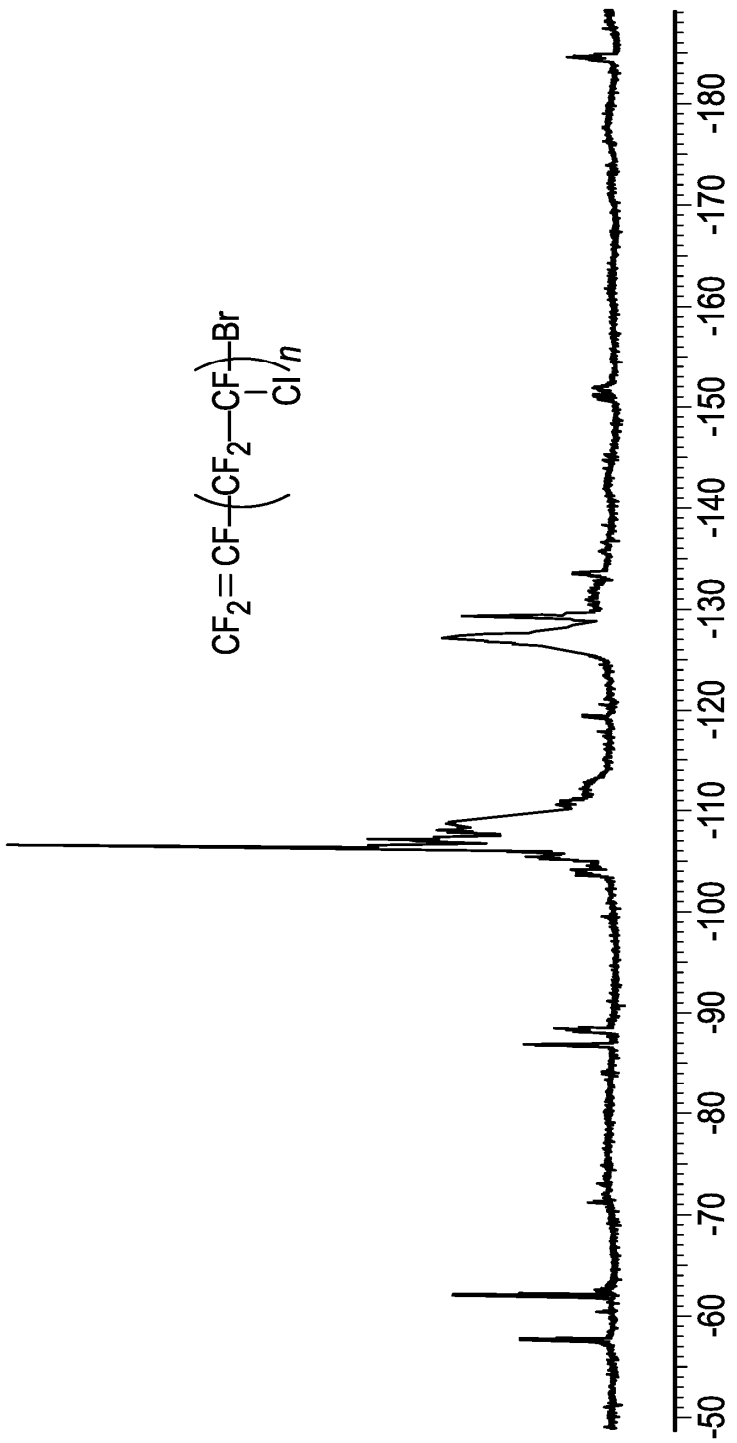

CF2=CF(CF2CF(Cl)Br)n
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
-120
-130
-140
-150
-160
-170
-180
ppm

FIG. 2

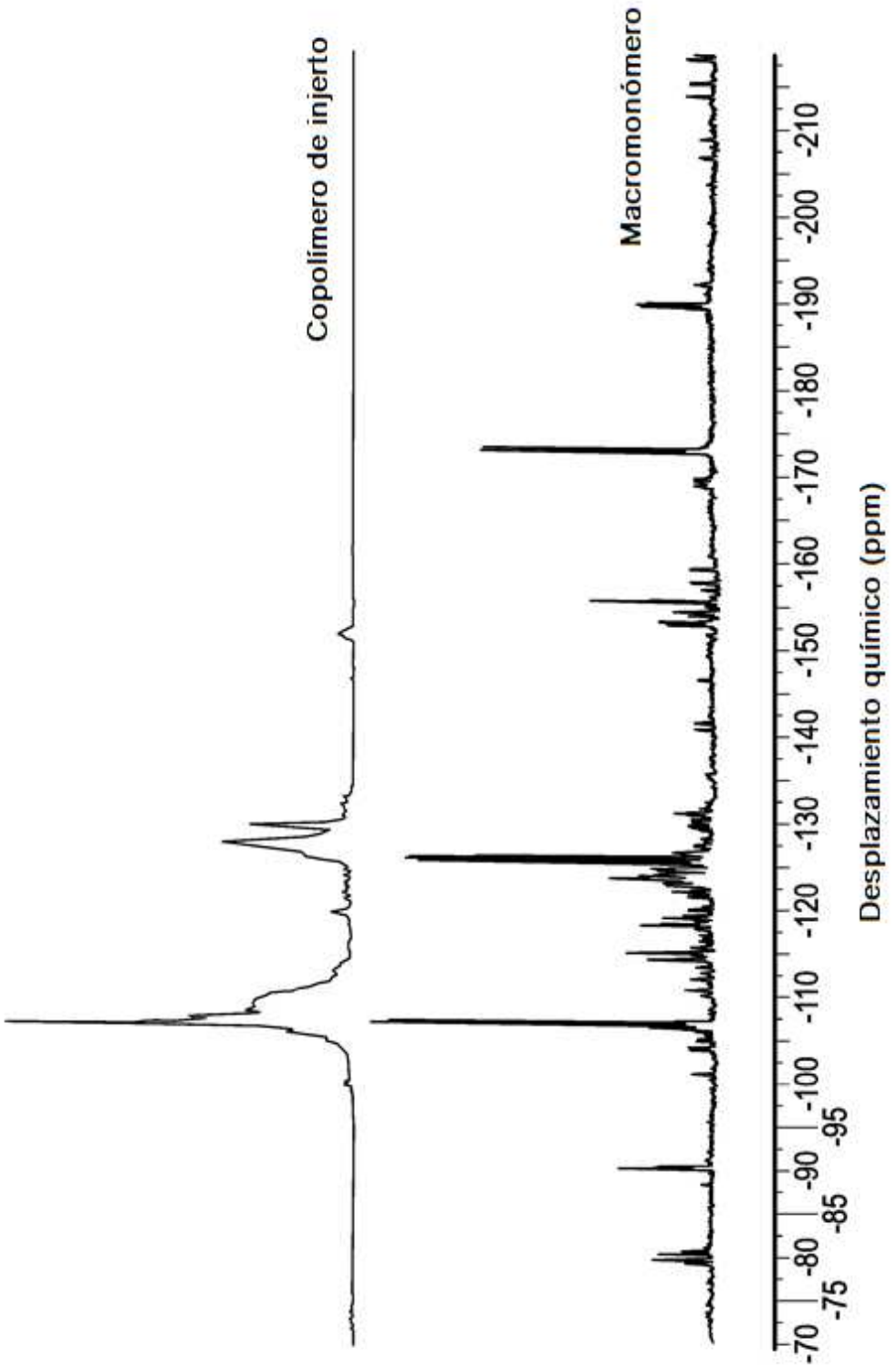

Copolímero de injerto
Macromonómero
-70
-75
-80
-85
-90
-95
-100
-110
-120
-130
-140
-150
-160
-170
-180
-190
-200
-210
Desplazamiento químico (ppm)

FIG. 3

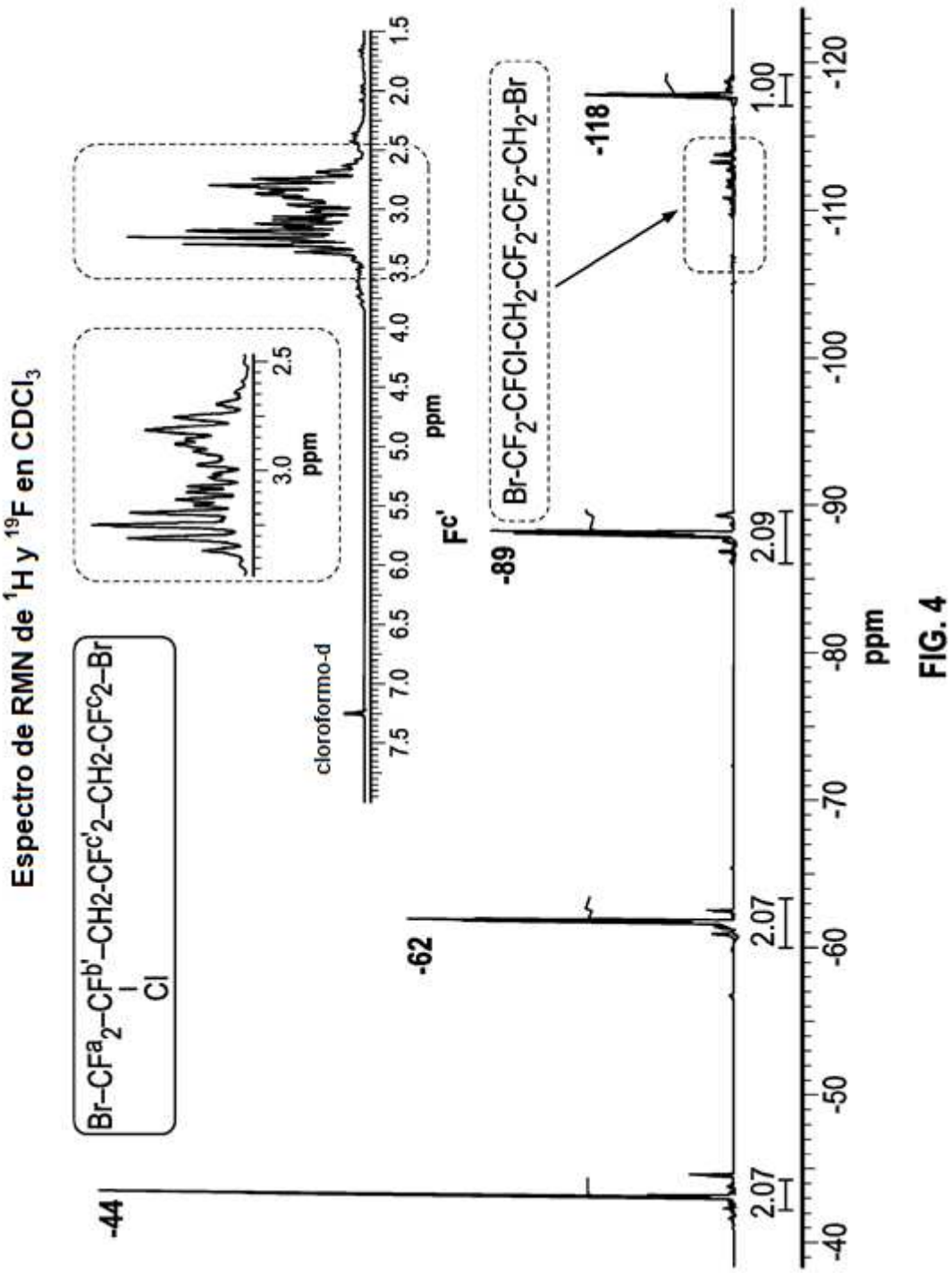

Espectro de RMN de ^{1}H y ^{19}F en $CDCl_3$
Br–CF^{a}_{2}–$CF^{b'}$–CH_2-$CF^{c'}_{2}$–CH_2-CF^{c}_{2}–Br
Cl
cloroformo-d
ppm
Fc'
-44
-62
-89
-118
Br-CF_2-CFCl-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-Br
2.07
2.07
2.09
1.00
ppm

FIG. 4

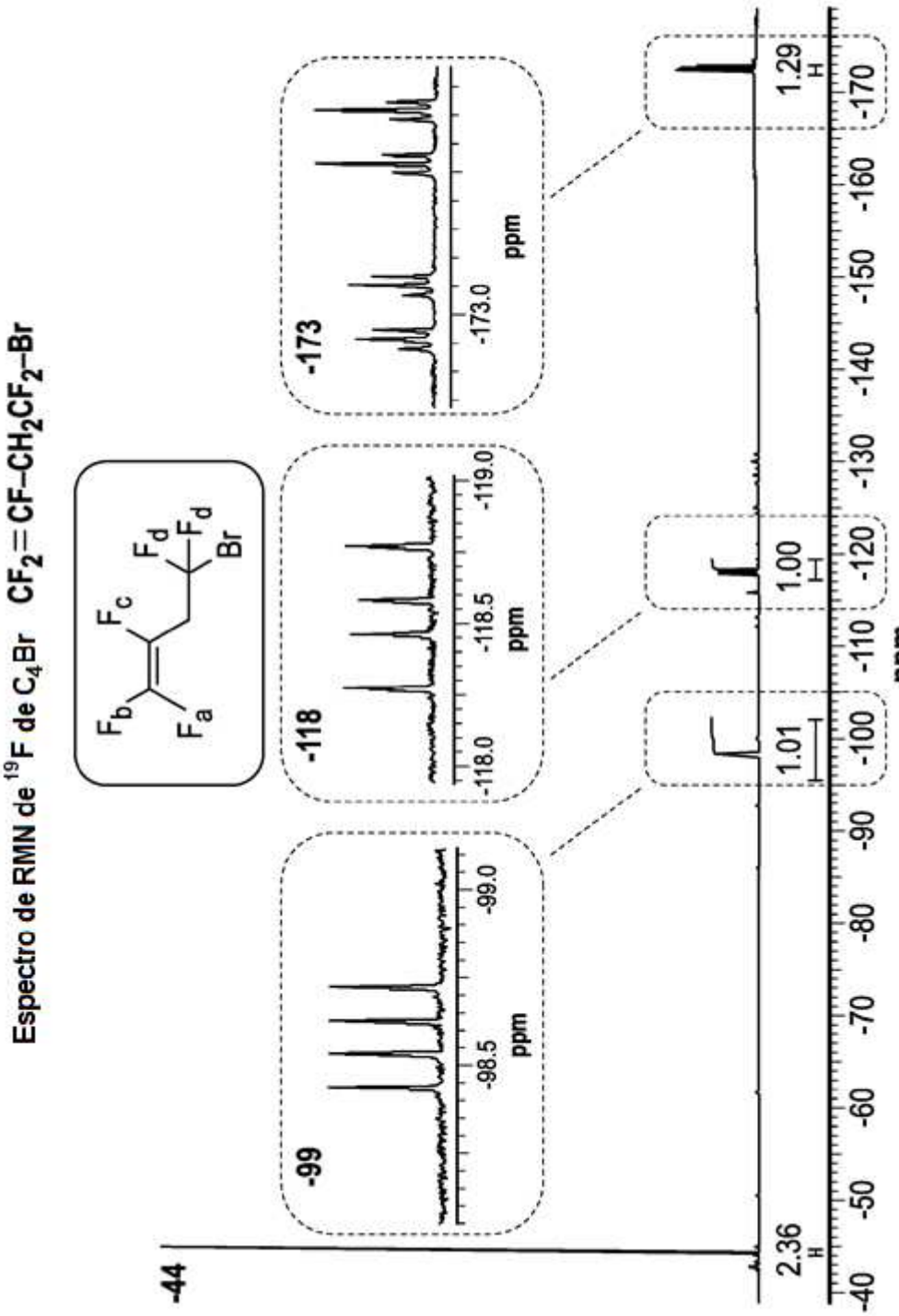

Espectro de RMN de ^{19}F de C_4Br $CF_2=CF-CH_2CF_2-Br$
-44
-99
-98.5
-99.0
ppm
-118
-118.0
-118.5
-119.0
ppm
-173
-173.0
ppm
F_b
F_c
F_d
F_d
F_a
Br
2.36
1.01
1.00
1.29
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
-120
-130
-140
-150
-160
-170
ppm

FIG. 5

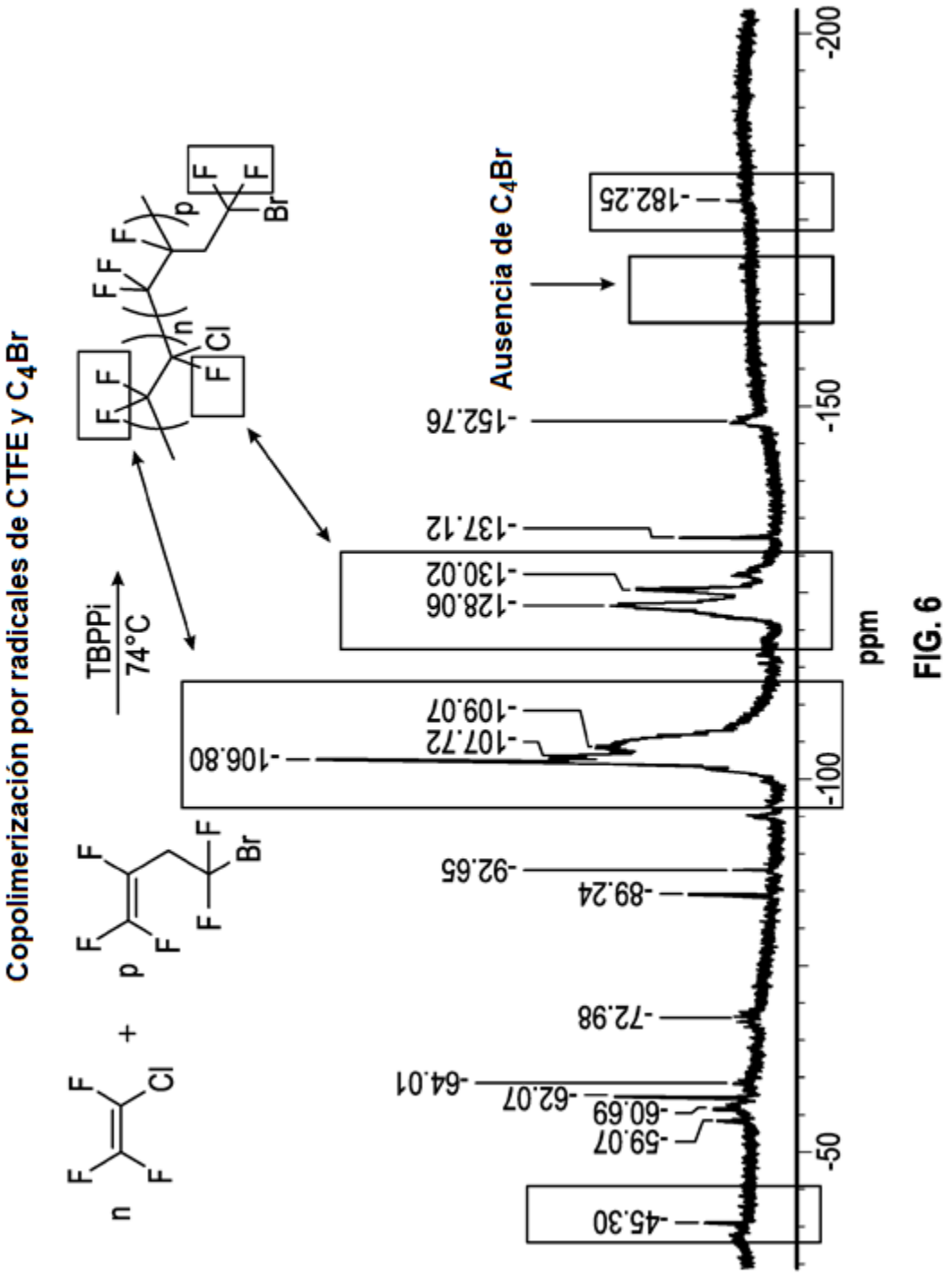

Copolimerización por radicales de CTFE y C4Br
TBPPi
74°C
Ausencia de C4Br
-182.25
-152.76
-137.12
-130.02
-128.06
-109.07
-107.72
-106.80
-92.65
-89.24
-72.98
-64.01
-62.07
-60.69
-59.07
-45.30
-200
-150
-100
-50
ppm

FIG. 6

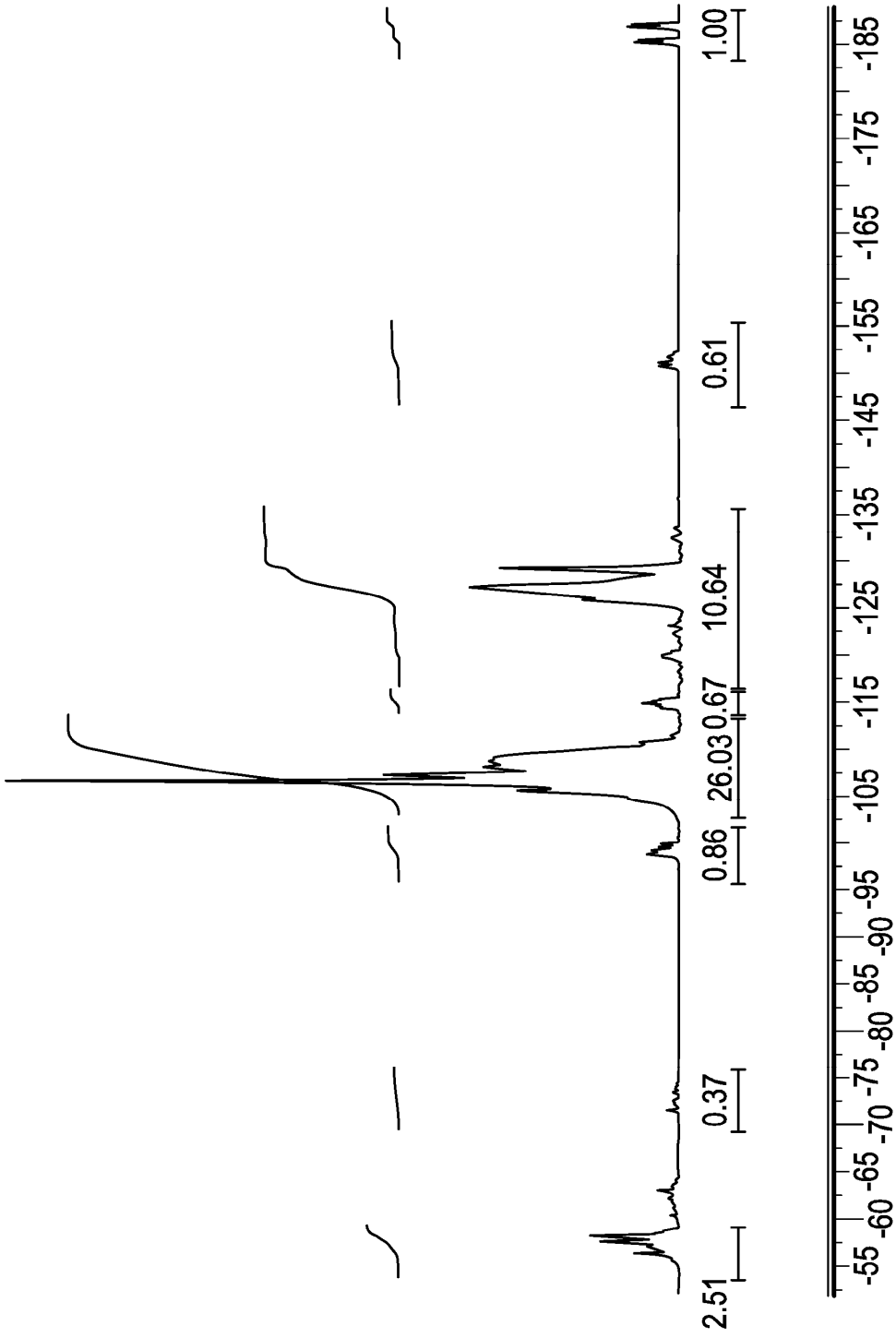

2.51
0.37
0.86
26.03
0.67
10.64
0.61
1.00
-55
-60
-65
-70
-75
-80
-85
-90
-95
-105
-115
-125
-135
-145
-155
-165
-175
-185
f1 (ppm)

FIG. 7