



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 518**

51 Int. Cl.:
C08F 220/24 (2006.01)
A62D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **99920927 .3**
86 Fecha de presentación : **31.05.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1084164**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2001**

54 Título: **Polímeros hidrófilos fluorados.**

30 Prioridad: **03.06.1998 FR 98 06941**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Pabon, Martial;**
Morillon, Elisabeth y
Corpart, Jean-Marc

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 276 518 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros hidrófilos fluorados.

5 La presente invención se refiere al ámbito de los polímeros hidrófilos y tiene más particularmente por objeto unos polímeros hidrófilos fluorados obtenidos por polimerización radicalar en un medio precipitante. Estos polímeros bajan la tensión superficial de las soluciones acuosas; son buenos agentes espumantes y son más particularmente interesantes como dispersantes, espesantes y así como aditivos en los emulsionantes contra incendios polivalentes.

10 Los polímeros hidrófilos y más particularmente aquellos con base de acrilamida, de metacrilamida o de sus derivados N-sustituidos son muy conocidos y ampliamente utilizados en la industria. A menudo, la acrilamida, la metacrilamida y sus derivados son copolimerizados con otros monómeros hidrófilos portadores de cargas iónicas o ionizables, aniónicas o catiónicas, que confieren al polímero hidrófilo unas propiedades específicas adaptadas a cada aplicación. Estos polímeros son corrientemente utilizados en la industria papelera, en el tratamiento de las aguas y en la metalurgia
15 como floculantes de minerales; son igualmente utilizados como agentes espesantes en numerosas formulaciones tales como el estampado textil y los productos cosméticos.

Los métodos más utilizados para preparar estos polímeros recurren a medios acuosos; tal es el caso de la polimerización en solución acuosa o de la polimerización micelar, pero otros métodos tales como la polimerización en emulsión inversa son igualmente practicados. Se inicia generalmente la polimerización por una célula redox generadora de radicales tal como, por ejemplo, la célula persulfato ($S_2O_8^{2-}$)/metabisulfito ($S_2O_5^{2-}$), pero igualmente por los activadores de radicales azoicos y peroxídicos. Pueden utilizarse otros sistemas de activación tales como rayos UV, rayos X, ultrasonidos, sales de cobalto.

25 La copolimerización de la acrilamida, de la metacrilamida y de sus derivados en un medio precipitante, en el cual los monómeros son solubles y el polímero se precipita en el curso de su formación, es un método más raramente utilizado y descrito particularmente en las patentes FR 1 508 702, GB 1 328 742 y US 3 336 269.

La acrilamida, la metacrilamida y sus derivados pueden igualmente ser copolimerizados con monómeros insolubles en el agua, que poseen una cadena lateral hidrocarbonada hidrófoba tales como, por ejemplo, los acrilatos o metacrilatos de alcoholes grasos. Los copolímeros así constituidos son espesantes asociativos, cuyas agrupaciones hidrófobas en solución acuosa tienden a formar asociaciones intermoleculares que crean así una red transitoria. En solución acuosa, la viscosidad de estos polímeros asociativos depende del coeficiente de cizallamiento; en general, la solución presenta un carácter pseudoplástico, es decir que su viscosidad disminuye con el aumento del coeficiente de cizallamiento. Se describen dichos productos en las referencias (1) a (3) cuya lista figura después de los ejemplos de
30 la presente solicitud.

La acrilamida, la metacrilamida y sus derivados, pueden igualmente ser copolimerizados con monómeros que posean una cadena lateral hidrófoba perfluoroalquila tales como, por ejemplo, los acrilatos o metacrilatos de alcoholes fluorados. La síntesis y la caracterización de dichos polímeros hidrófilos fluorados son descritos por Thieo E. Hogen-Esch y sus colaboradores y por otros autores en las referencias (4) a (12). Estos copolímeros fluorados han sido preparados en un medio acuoso en presencia de un codisolvente tal como la acetona (4) - (9) y más raramente en medio acuoso, en ausencia de codisolvente (12) o en masa (9), habiendo sido activada la reacción de polimerización por una célula redox precursora de radicales por oxidorreducción (4) - (9), por un activador radicalar precursor de radicales por descomposición térmica (9) - (12) o por el trifenilmetilésio en polimerización aniónica en solución en el tetrahidrofurano. La patente US 4 891 306 describe copolímeros hidrófilos fluorados obtenidos por polimerización aniónica o catiónica; estos productos son utilizados en materiales fotográficos sensibles a la luz. La patente DE 1 952 585 describe un polímero perfluorado compuesto de un 0% de monómero hidrófilo no iónico, un 9% de un monómero iónico y de un 80% de un monómero perfluorado.

50 En todos los casos citados más arriba, los copolímeros hidrófilos fluorados son sintetizados en masa o en medio acuoso en presencia de tensioactivos cuyo objetivo es solubilizar en el interior de las micelas los monómeros hidrófobos fluorados. Los tensioactivos utilizados de preferencia son tensioactivos fluorados cuya cadena lateral perfluoroalquila es compatible con los monómeros fluorados, lo que permite la solubilización de estos monómeros. Los polímeros hidrófilos fluorados obtenidos por polimerización en medio acuoso presentan como característica común un peso molecular elevado que conduce a soluciones acuosas muy viscosas, de ahí la utilización de dichos productos como agentes viscosificantes. En muchos casos, la presencia de tensioactivos fluorados es molesta para el uso posterior de los polímeros, lo que obliga a recurrir a una precipitación del polímero en un gran exceso de disolvente, seguido de un lavado del polímero. Esta etapa de precipitación y de lavado, que se añade a la síntesis, debe ser realizada con grandes cantidades de disolventes, como por ejemplo alcoholes, lo que aumenta el coste de fabricación y produce efluentes cargados de tensioactivos. En el caso de la polimerización en medio precipitante, utilizada en el ámbito de la presente invención, es mucho más fácil y rápido recuperar el polímero bajo forma de polvo. Aunque partiendo de monómeros de la misma naturaleza que los descritos más arriba, a saber, de los derivados de la acrilamida o de la metacrilamida y de los monómeros con cadena lateral perfluoroalquila, los polímeros hidrófilos fluorados objeto de la presente invención se diferencian de los anteriores en varios aspectos, los principales de los cuales son el propio procedimiento de preparación, el contenido de monómeros fluorados incorporados en el polímero y la naturaleza de los agentes activadores de radicales. Estas diferencias se traducen por unos comportamientos muy diferentes desde el punto de vista de las propiedades de aplicación.
65

ES 2 276 518 T3

Los polímeros hidrófilos fluorados según la invención pueden ser por ejemplo utilizados como aditivos en los emulsionantes contra incendios polivalentes, es decir los emulsionantes destinados a la extinción de los fuegos de hidrocarburos y los fuegos de líquidos polares.

5 Unos emulsionantes contra incendios que contienen polímeros hidrófilos fluorados ya han sido descritos, en particular en las patentes FR 2 438 484, US 4 563 287 y US 4 606 832.

La acrilamida, la metacrilamida y sus derivados N-sustituídos, utilizados en el ámbito de la presente invención, y el método de polimerización en medio precipitante no se mencionan en la patente US 4 563 287 que, para la extinción de los fuegos de aceite de cocina, describe composiciones no espumantes mientras que los emulsionantes que contienen un polímero hidrófilo fluorado según la presente invención son composiciones espumantes.

Las composiciones extintoras descritas en la patente US 4 606 832, igualmente destinadas a combatir los fuegos de aceite de cocina, recurren a unos bromofluorohidrocarburos y/o bromoclorofluorohidrocarburos lo que no es el caso en la presente invención, y no son emulsionantes contra incendios que tengan propiedades espumantes como en el caso de la presente invención.

La patente FR 2 438 484 que no menciona la acrilamida, metacrilamida o sus derivados N-sustituídos, indica que los polímeros pueden ser obtenidos por polimerización en solución. Pero ocurre que la polimerización en solución aplicada a los polímeros hidrófilos fluorados según la invención no conduce a productos eficaces; es necesario recurrir a la polimerización en medio precipitante.

La presente invención tiene pues por objeto unos polímeros hidrófilos fluorados obtenidos por polimerización radicalar, en medio precipitante, de una mezcla de monómeros compuestos en peso de:

(a) hasta el 49% de al menos un monómero hidrófilo no iónico de preferencia 25 a 45%, preferentemente de 35 a 45%, elegido del grupo que comprende (i) la N-vinil pirrolidona-2 y sus derivados y (ii) la acrilamida, la metacrilamida y sus derivados N-sustituídos de fórmula general siguiente:



en la cual R¹ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, los símbolos R² y R³, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono.

(b) 20 a 75% de al menos un monómero que contiene un radical perfluoroalquilo, de preferencia de 25 a 60% y preferentemente de 25 a 50%; y

(c) 5 a 75% de uno o varios monómeros hidrófilos iónicos o ionizables, de preferencia 5 a 35% y preferentemente de 5 a 20%.

Estos polímeros poseen propiedades espumantes; bajan la tensión superficial de las soluciones acuosas y son particularmente interesantes como aditivos en los emulsionantes contra incendios polivalentes, es decir los emulsionantes destinados a combatir los fuegos de hidrocarburos y los fuegos de líquidos polares. Son particularmente ventajosos para prevenir la repetición del incendio, en el caso de la lucha contra los fuegos de líquido polar.

Se puede utilizar igualmente un cuarto monómero. Puede tratarse en particular de un monómero que actúe como agente de reticulación por ejemplo durante la aplicación del polímero en el incendio a combatir.

El método utilizado para preparar estos polímeros hidrófilos fluorados es la polimerización en medio precipitante; presenta la ventaja de generar polímeros de reducido peso molecular, por lo tanto productos poco viscosos, de recurrir a un disolvente único que pueda ser fácilmente regenerado y reutilizado y no necesitar el empleo de tensioactivos que podrían entorpecer la aplicación y que por lo tanto habría que extraer del medio. El disolvente utilizado para esta polimerización en medio precipitante puede ser destilado y a continuación sustituido por agua o una mezcla de agua/codisolvente. El producto final se presenta entonces bajo la forma de una dispersión acuosa del polímero. En función de las condiciones operativas tales como los contenidos relativos de los diversos monómeros, la concentración de activador de radicales, la concentración inicial total de monómeros y la temperatura de polimerización, es posible obtener toda una gama de polímeros según la invención que se diferencien según su peso molecular, su contenido en fluor y su coeficiente de cargas aniónicas y/o catiónicas.

Como ejemplos no limitativos de monómeros hidrófilos no iónicos (a), pueden citarse:

- la N-vinil pirrolidona-2 y sus derivados, tales como el N-vinil metil-3 pirrolidona-2, la N-vinil metil-4 pirrolidona-2, la n-vinil metil-5 pirrolidona-2, la N-vinil dimetil-3,3 pirrolidona-2;

- el acrilato o metacrilato de etilenglicol;

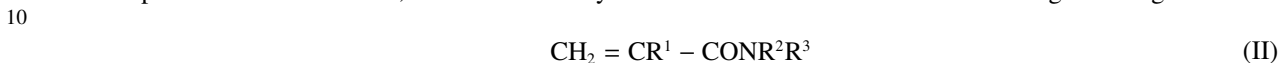
ES 2 276 518 T3

- respondiendo los acrilatos o metacrilatos de polietilenglicol o de éter de polietilenglicol a la fórmula general:



5 en la cual R representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, K es un número entero que tiene de 1 a 50 y R¹ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo;

- respondiendo la acrilamida, la metacrilamida y sus derivados N-sustituídos a la fórmula general siguiente:

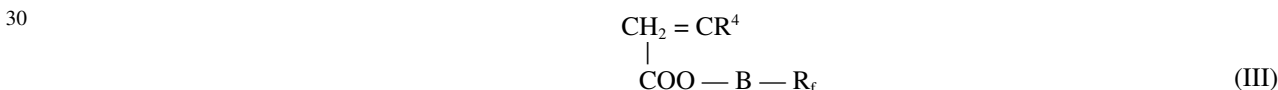


15 en la cual R¹ tiene el mismo significado que más arriba, los símbolos R² y R³, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono.

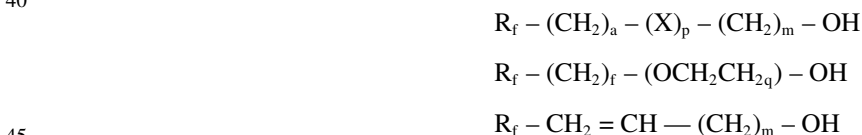
20 Como ejemplos no limitativos de monómeros hidrófilos de fórmula (II), pueden citarse la acrilamida, la N-metil-acrilamida, la N-etil-acrilamida, el N,N-dimetil-acrilamida, la N-metil-N-etil-acrilamida, la N-hidroximetil-acrilamida, la N-(3-hidroxipropil)-acrilamida, la N-(2-hidroxietil)-acrilamida, la metacrilamida, la N-metil-metacrilamida, la N-etil-metacrilamida, la N,N-dimetil-metacrilamida, la N-hidroximetil-metacrilamida, la N-(3-hidroxipropil)-metacrilamida y la N-(2,-hidroxietil)-metacrilamida.

25 La acrilamida, la metacrilamida y sus derivados N-sustituídos descritos más arriba serán elegidos de preferencia y, más particularmente, la acrilamida y la metacrilamida.

Los monómeros fluorados (b) son monómeros que comprenden un radical perfluoroalquilo, lineal o ramificado, que contiene de 2 a 20 átomos de carbono. Se eligen de preferencia los acrilatos o metacrilatos de alcoholes fluorados que respondan a la fórmula general siguiente:



35 en la cual R_f representa un radical perfluoroalquilo, lineal o ramificado, que contiene de 2 a 20, de preferencia de 4 a 16 átomos de carbono, R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, B representa un encadenamiento bivalente enlazado a O por un átomo de carbono y que puede comportar uno o varios átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno. Pueden citarse, a título no limitativo, los acrilatos o metacrilatos de los alcoholes fluorados que respondan a las fórmulas siguientes:



45 en los cuales R_f tiene el mismo significado que en la fórmula (III), X representa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo -COO-, -OCO-, -CONR⁵---, ---SO₂NR⁵ - R⁵ que designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, n representa un número entero del 0 al 20 (de preferencia igual a 0 ó 2) p es igual a 0 ó 1, los símbolos m, q y r, idénticos o diferentes, representan cada uno un número entero de 1 a 20 (de preferencia igual a 2 ó 4), no siendo n nulo si X es un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo -OCO-.

Se utilizan de preferencia los acrilatos o metacrilatos de alcoholes fluorados que respondan a las fórmulas siguientes:



o



en las cuales R_f y R⁵ tienen el mismo significado que más arriba.

65 Como ejemplos de monómeros hidrófilos (c) iónicos, o ionizables por variación del PH, utilizables en el ámbito de la invención, pueden citarse a título no limitativo:

- el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus sales de metales alcalinos o de iones de amonio cuaternarios;

ES 2 276 518 T3

- los derivados monolefínicos del ácido sulfónico y sus sales metálicas alcalinas tales como, por ejemplo, el etilensulfonato sódico, el estirenosulfonato sódico y el ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico;

- los halogenuros de vinilpiridinio tales como, por ejemplo el cloruro de 4-vinilpiridinio;

- respondiendo los acrílatos o metacrílatos de los aminoalcoholes a las fórmulas siguientes:



en las cuales los símbolos R^6 , R^7 , y R^8 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Y representa un radical alquileo o hidroxialquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y A^- es un anión monovalente cualquiera;

- los acrílatos o metacrílatos de los aminoalcoholes cíclicos como, por ejemplo, el piperidino-2-etanol y el (pirrolidinil-1)2-etanol.

Los polímeros hidrófilos fluorados según la invención son preparados por polimerización en medio precipitante, con la ausencia de tensioactivo o de cualquier otro agente estabilizador.

La polimerización en medio precipitante permite acceder, según el disolvente que se elija, a unos pesos moleculares mucho más reducidos que en el caso de la polimerización en solución acuosa. Así, no es necesario recurrir a agentes de transferencia tales como los alquilo mercaptanos para regular la longitud de las cadenas; esta ventaja puede ser aprovechada si se quieren productos que tengan bajos pesos moleculares, y por lo tanto productos cuyas soluciones acuosas sean poco viscosas. La obtención de bajos pesos moleculares para los polímeros hidrófilos fluorados permite preparar soluciones acuosas de baja viscosidad; este punto es importante para la utilización de polímeros en los emulsionantes contra incendios polivalentes donde, por razones de aplicación, se buscan de preferencia viscosidades reducidas.

La reacción de polimerización tiene lugar en el seno de un disolvente orgánico en el cual los monómeros y el activador radicalar son perfectamente solubles y en el cual el polímero obtenido es insoluble, de modo que se precipita en el curso de su formación. El disolvente de polimerización posee de preferencia una cadena hidrocarbonada corta como el acetonitrilo y los alcoholes inferiores. La elección del disolvente de polimerización depende de la naturaleza de los monómeros (a), (b), y (c), es indispensable que al principio de la reacción todos los reactivos sean perfectamente solubles en el disolvente a una temperatura correspondiente a la del inicio de la polimerización. La concentración total de los monómeros en el disolvente se sitúa ventajosamente entre 100 y 500 g/litro, de preferencia entre 150 y 350 g/litro. El disolvente es elegido de preferencia entre los alcoholes inferiores que contienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como, por ejemplo, el metanol, el etanol, el isopropanol o el terciobutanol. La reacción puede desarrollarse en lote o en vertido, pudiendo los monómeros (a), (b) y (c) ser introducidos independientemente en el reactor en momentos diferentes.

El activador radicalar puede ser un activador de tipo azoico tal como, por ejemplo, el azo-bis-isobutironitrilo o el ácido 4,4'-azo-bis-cianopentanoico, así como sus derivados que posean una cadena lateral hidrocarbonada o perfluoroalquilada. La preparación de activadores azoicos que posean una cadena perfluoroalquilada está descrita en la referencia (13).

El activador puede también ser del tipo peróxido tal como, por ejemplo, el peroxi dicarbonato de dicitlohexilo, el peróxido de benzoilo o el peróxido de di-terciobutilo. Puede tratarse igualmente de un peréster que posea una cadena lateral hidrocarbonada o perfluoroalquilada. La preparación y el uso de activadores perfluoroalquilo está descrita en las referencias (14) y (15).

La concentración del iniciador puede variar de 0,1 a 10% molar en relación con el número total de moles de monómeros, pero más particularmente entre 0,6 y 2%. En función del tipo de activador radicalar utilizado y del punto de ebullición del disolvente, la temperatura de polimerización está comprendida entre 50 y 100°C, de preferencia entre 70 y 90°C. La reacción puede, por ejemplo, realizarse en el reflujo del disolvente; en este caso, el refrigerante condensa y vuelve a enviar el disolvente bajo forma líquida al medio de reacción. La adición del activador radicalar puede efectuarse de una sola vez al inicio de la reacción, pero es preferible añadirla en varias fracciones o bien vertido, ya que esto permite una mejor incorporación del monómero fluorado al polímero. Es preferible aplicar el activador de radicales ya en solución y utilizar en este caso el disolvente de la reacción.

Al final de la reacción, el polímero hidrófilo fluorado según la invención puede ser recuperado bajo forma sólida por filtración. El disolvente de reacción puede también ser retirado del medio de reacción por evaporación y ser sustituido por agua de modo que se obtenga el polímero según la invención bajo forma de solución acuosa.

Los polímeros hidrófilos fluorados según la invención bajan la tensión superficial de las soluciones acuosas; tienen un buen poder espumante y pueden, por ejemplo, ser utilizados como aditivos en los emulsionadores contra incendios

ES 2 276 518 T3

5 polivalentes, es decir los emulsionadores contra incendios destinados a combatir los fuegos de hidrocarburos tales como las gasolinas, los aceites, el gasoleo, el fuel oil, el heptano, el hexano, el ciclohexano o los fuegos de líquidos polares tales como los alcoholes (por ejemplo el metanol, el etanol y el isopropanol), las cetonas (por ejemplo la dimetilcetona y la metilisobutilcetona), los ésteres (por ejemplo el acetato de n-butilo) y los éteres (por ejemplo el metilertiobutiléter).

10 Los emulsionantes contra incendios son composiciones líquidas destinadas a combatir los fuegos de líquidos combustibles (hidrocarburos y/o líquidos polares). En el momento del uso, los emulsionantes son diluidos en agua del grifo o agua de mar, generalmente en una concentración en volumen del 3% (es decir 3 volúmenes de emulsionante para 97 volúmenes de agua) ó 6% (6 volúmenes de emulsionante para 94 volúmenes de agua) pero también y más raramente, 1% (1 volumen de emulsionante para 99 volúmenes de agua). Después de la dilución de los emulsionantes, como la cantidad de materias activas necesaria para cumplir las prestaciones de extinción mínimas solicitadas es idéntica en todos los casos de dilución, los emulsionantes diluibles a un 3% están por lo tanto dos veces más concentrados que los diluibles a un 6%; permiten que los usuarios almacenen una menor cantidad de emulsionante, ganen espacio y reduzcan sus gastos de almacenamiento. La solución espumante se obtiene por dilución del emulsionante con agua. Esta solución espumante pasa a través de una manguera contra incendios donde se produce una agitación mecánica con incorporación de aire, lo que genera una espuma de extinción utilizada para combatir los fuegos de líquidos combustibles.

20 Cuando los polímeros según la invención son integrados en los emulsionantes, mejoran la estabilidad de las espumas de extinción en líquido polar y por lo tanto su prestación de extinción en estos tipos de fuegos. Su contenido de emulsionantes puede ir generalmente de 0,1 a 10% del peso y de preferencia de 0,2 a 5% del peso.

25 Los emulsionantes en los cuales los polímeros hidrófilos fluorados pueden ser incorporados son de dos tipos, en función del origen de su base espumante. Se distinguen los emulsionantes sintéticos cuya base espumante está constituida por al menos un agente tensioactivo hidrogenocarbonado y los emulsionantes proteínicos cuya base espumante está constituida por un hidrolisado de proteínas animales. Estos dos tipos de emulsionantes pueden contener, según su destino uno o varios agentes tensioactivos fluorados, uno o varios codisolventes estabilizadores de espuma, un polímero hidrófilo de gran peso molecular del tipo polisacárido con carácter tixotropo y alcoholofobo, un agente anticongelante, un agente anticorrosión, un conservante, un estabilizador de PH, sales minerales cuyo catión sea divalente como, por ejemplo, el ión magnesio o el ión calcio.

35 Los emulsionantes contra incendios polivalentes que contienen un polímero hidrófilo según la invención son utilizados para combatir los fuegos de hidrocarburos y de líquidos polares. Sus prestaciones pueden ser evaluadas por medio de las pruebas siguientes:

Eficacia de extinción en líquido polar

40 Se vierten 150 ml de acetona en un recipiente metálico circular de 12 cm de diámetro interior. Por otra parte, se prepara una solución acuosa compuesta con emulsionante diluido al 3 ó 6% en agua del grifo. Se dispone de un agitador rotativo compuesto de un motor y de una varilla metálica en cuyo extremo están fijadas unas palas que producen una acción mecánica cuando la varilla está en rotación; la velocidad de rotación es ajustable de 0 a 2800 r/min. La varilla es introducida en el fondo de un recipiente cilíndrico provisto de un orificio de entrada situado en el fondo y de un orificio de salida situado en la parte superior. Una bomba dosificadora transvasa por el orificio de entrada la solución acuosa en el fondo del recipiente cilíndrico; en contacto con las palas en rotación se produce espuma que se evacua, a medida que se va formando, por el orificio de salida. Se ajustan el caudal de la bomba y la velocidad de rotación de la varilla de modo que se produzca espuma en continuo con un caudal fijo de espuma igual a 36 ± 2 g/min, (salvo indicación en contrario).

50 Cuando el caudal de espuma esté estabilizado, se inflama la acetona. Tras la combustión de la acetona durante 90 segundos, se vierte la espuma al interior del recipiente metálico por un punto único situado en la circunferencia. Cuando la acetona se haya apagado completamente, se anota el tiempo de extinción. Se calcula la cantidad de espuma vertida para apagar el foco multiplicando el tiempo por el caudal. Los emulsionantes más efectivos en líquido polar son aquellos para los cuales la cantidad de espuma vertida es la mínima posible.

Resistencia de la espuma al reencendido

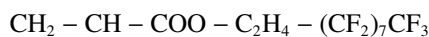
60 Este parámetro puede ser evaluado si el tiempo de extinción es inferior a 120 s. En este caso, la espuma es vertida sobre la acetona incluso después de la extinción del foco. El vertido de espuma dura un total de 120 s. 60 s después de parar el vertido de espuma, se inflama el contenido de un recipiente de reencendido (recipiente metálico de un diámetro de 55 mm y de una altura de 40 mm lleno hasta unos 20 mm de alto de acetona). Se coloca éste en el centro del recipiente metálico descrito anteriormente, estando la superficie del combustible contenido en dicho recipiente ahora recubierto de espuma. Se anota el tiempo al cabo del cual las llamas destruyen la espuma y se extienden de modo duradero en la superficie del recipiente metálico. Cuanto más importante sea este tiempo, mejor es la capacidad de la espuma para impedir que vuelva a prenderse fuego.

ES 2 276 518 T3

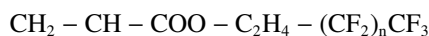
Ejemplos

En los ejemplos siguientes que ilustran la invención sin limitarla, los porcentajes indicados son expresados en peso y algunos constituyentes utilizados son designados, para simplificar, con las abreviaturas siguientes:

A1 - acrilato de 2-(perfluorooctil)etilo de fórmula:



A2 - mezcla de acrilatos de 2-(perfluoroalquil)etilo de fórmula:



Teniendo la composición ponderable siguiente:

n	%
5	1
7	63
9	25
11	9
13	3

A3 = mezcla de metacrilatos de 2-(perfluoroalquil)etilo de fórmula:

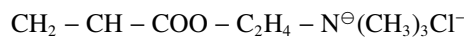


Teniendo la misma composición ponderable que A₂

B1 = ácido acrílico de fórmula:



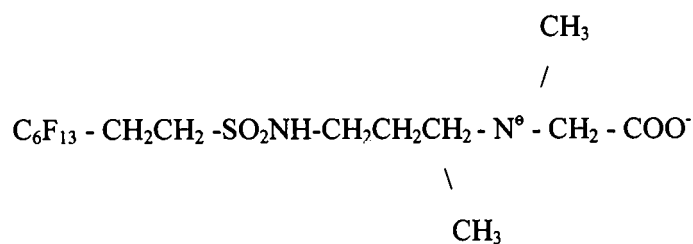
B2 = cloruro de N-[2(acrilóiloxi)etilo]-N,N,N-trimetilamonio de fórmula:



B3 = ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico de fórmula:



C1 - solución hidroalcohólica al 27% de la betaina fluorada de fórmula:



ES 2 276 518 T3

Ejemplos 1 a 2

a) *Síntesis*

5 En un reactor de 1 litro equipado con un termómetro, un refrigerante con reflujo, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico, se añaden 225 ml de isopropanol. Se pone en marcha la agitación y a continuación se lleva el medio de reacción a la temperatura de 80°C, bajo circulación de nitrógeno. Por otra parte, se preparan las soluciones S1 y S2 que figuran en la tabla siguiente.

10

		Ejemplo 1	Ejemplo 2
Solución 51	Acrilamida	27g (0,38 moles)	27g (0,38 moles)
	B1	7,4g (0,10 moles)	7,4g (0,10 moles)
	A3	20g (0,03 moles)	30g (0,05 moles)
	Isopropanol	195g (250ml)	195g (250 ml)
Solución 52	Azo-bis-	2,5g (0,015 moles)	2,5g (0,015 moles)
	Isobutironitrilo		
	N-	25g	25g
	metilpirolidona		
	Isopropanol	19,5g (25ml)	19,5g (25ml)

25

30

Se introducen simultáneamente S1 y S2 en el reactor durante un tiempo de 3 h, seguido durante 30 minutos por la introducción de la solución S2 sola.

35

Tras el lavado del polímero así obtenido en el isopropanol y en la acetona, éste se seca durante 14 h a 40°C a continuación se disuelve en una mezcla del 70/30% del peso agua /1,2-propanediol. La dispersión obtenida contiene 30% de polímero hidrosoluble. Se ajusta el pH de esta dispersión a 7,5 con la ayuda de dietanolamina.

40

b) *Evaluación en emulsionante contra incendios sintético*

Se prepara una serie de emulsionantes contra incendios sintéticos procediendo, para cada una de ellos del siguiente modo:

45

A 50 g de una solución acuosa al 1% de polisacárido, preparada por adición en el agua a temperatura ambiente del polisacárido Actigum CX9YL1 de la sociedad System Bio-Industries bajo forma de polvo bajo fuerte agitación, se añade una masa de solución de polímero hidrosoluble correspondiente a 0,76 g del polímero hidrófilo fluorado preparado más arriba, 15 g de butildiglicol y 5 g de solución C1. Después se completa hasta 100 g por adición de agua. Se obtiene un emulsionante contra incendios que se diluye al 3% con agua del grifo. La solución resultante, sometida a las pruebas descritas anteriormente, presenta las características dadas en la tabla siguiente:

50

Polímero del ejemplo	Eficacia de extinción en acetona		
	Tiempo de extinción ^(a)	Masa de espuma vertida	Tiempo de reencendido
1	89s	59g	153s
2	82s	55g	187s

60

65

(a) Para la prueba de eficacia de extinción en acetona, caudal de la espuma fijado a 40 g/mn.

ES 2 276 518 T3

Ejemplo 3

a) Síntesis

5 Se repite el ejemplo 1 sustituyendo B1 por 21,27 g de B3

b) Evaluación en emulsionante sintético contra incendios

Se procede como en el ejemplo 1. Los resultados de las pruebas son los siguientes:

10

Tiempo de extinción: 92 s (caudal de espuma 40 g/mn)

Masa de espuma vertida: 61 g

15

Tiempo de reencendido: 168 s

Ejemplos 4 y 5

20 a) Síntesis

Se procede como en el ejemplo 1, pero las composiciones de las soluciones son dadas en la tabla siguiente:

25

		Ejemplo 4	Ejemplo 5
Solución 51	Acrilamida	27g (0,38 moles)	29,2g (0,41 mol.)
	B1	5,2g (0,07 moles)	5,2g (0,07 moles)
	B2	6g (0,03 moles)	0
	A3	30g (0,05 moles)	30g (0,05 moles)
	Isopropanol	195g (250ml)	195g (250ml)
Solución 52	Azo-bis-	2,5g (0,015 mol.)	2,5g (0,015 mol.)
	isobutironitrilo	25g	25g
	N-		
	metilpirolidona	16,5g (25ml)	16,5g (25ml)
	Isopropanol		

45

b) Evaluación en emulsionante sintético contra incendios

50

Se preparan dos emulsionantes contra incendios sintéticos procediendo como para el ejemplo 1. Los resultados de las pruebas están agrupados en la tabla siguiente:

55

Polímero del ejemplo	Eficacia de extinción en acetona		
	Tiempo de extinción ^(a)	Masa de espuma vertida	Tiempo de reencendido
1	57s	38g	198s
5	76s	52g	190s

65

(a) Para la prueba de eficacia de extinción en acetona, el caudal de la espuma está fijado en 40 g/mn.

ES 2 276 518 T3

Ejemplos 6 y 7

a) *Síntesis*

5 Se procede como en el ejemplo 1, pero las composiciones de las soluciones son dadas en la tabla siguiente:

		Ejemplo 6	Ejemplo 7
10	Solución 51	Acrilamida	27g (0,38 moles)
		B1	29,2g (0,41 mol.)
		B2	5,2g (0,07 moles)
15		A2	6g (0,03 moles)
		Disolvente:	29,3g (0,05 mol.)
		Isopropanol	t-butanol
20		195g (250ml)	196g (250ml)
	Solución 52	Azo-bis-	2,5g (0,015 mol.)
		isobutironitrilo	2,5g (0,015 mol.)
25		N-	25g
		metilpirolidona	25g
		Disolvente:	Isopropanol
30		Isopropanol	t-butanol
		19,5 (25ml)	19,5g (25ml)

35 En el caso del ejemplo 7, se utiliza t-butanol en lugar de los 225 ml de isopropanol mencionados en el ejemplo 1.

b) *Evaluación en emulsionante sintético contra incendios*

40 Procediendo como en el ejemplo 1, se obtienen los resultados siguientes:

45 Polímero del ejemplo	Eficacia de extinción en acetona		
	Tiempo de extinción ^(a)	Masa de espuma vertida	Tiempo de reencendido
6	72s	48g	182s
50 7	150s	100g	

55 (a) Para la prueba de eficacia de extinción en acetona, caudal de la espuma fijada a 40 g/mn.

Ejemplo 8

60 a) *Síntesis*

65 En un reactor de 5 litros, equipado con un termómetro, una entrada de nitrógeno, un agitador mecánico y un colector de Dean Starck lleno de isopropanol rematado por un refrigerante con reflujo, se incorporan 600 ml de isopropanol. Se pone en marcha la agitación y a continuación se lleva el medio de reacción a la temperatura de 80°C, bajo circulación de nitrógeno.

ES 2 276 518 T3

Por otra parte, se preparan las soluciones siguientes:

Solución S1: - 158,32 g (2,22 moles) de acrilamida

- 30,36 g (0,42 moles) de B1

- 35 g (0,18 moles) de B2

- 175,20 g (0,30 moles) de A3

- 847,8 g (1080 ml) de isopropanol

Solución S2: - 29,4 g de azo-bis-isobutironitrilo

- 400 ml de una mezcla isopropanol/N-metilpirolidona,

50/50%

La solución S1 y 200 ml de la solución S2 son vertidas en 3 h. El medio de reacción es a continuación mantenido bajo agitación, bajo nitrógeno y a la temperatura de reflujo de isopropanol durante 2H.

Se destilan 620 ml de isopropanol. Se calientan 600 ml de agua destilada a 70°C. Los 400 primeros ml son añadidos por porciones de 80 ml. Un total de 730 ml de azeotropo son retirados del reactor, 250 g de 1,2-propanediol son añadidos al medio de reacción. El extracto seco de la dispersión es ajustado al 31,5% por adición de agua y el PH a 6,7 por adición de dietanol amino.

b) *Evaluación en emulsionante sintético contra incendios*

Procediendo como en el ejemplo 1, se obtienen los resultados siguientes:

Tiempo de extinción: 63 s (caudal de espuma 40 g/mn)

Masa de espuma vertida: 42 g

Tiempo de reencendido. 180 s

Referencias

[1] A. Hill, F. CANDAU et J. Selb - *Macromolécules* (1993), 26, p. 4521.

[2] C.L. McCormick, T. Nonaka et C.B. Johnson - *Polymer* (1988), 29, p. 731.

[3] K.C. Dowling et J.K. Thomas - *Macromolécules* (1990), 23, p. 1059.

[4] Y.X. Zhang, A.H. Da, T.E. Hogen-Esch et G.B. Butler - *ACS - Symp. Ser.* (1991), 467, p. 159.

[5] Y.X. Zhang, A.H. Da, T.E. Hogen-Esch - *Journal or Polymer Science; Part C: Polymer Letters* (1990), vol. 28, p. 213.

[6] F.S. Hwang et T.E. Hogen-Esch - *Polymer Preprints* (1993), 34 (1), p. 405.

[7] T.E. Hogen-Esch, M. Yassini, Y.-X. Zhang, F. Huang, E.J. Amis et T. Seery - *Polymer Preprints* (1990), 31 (2), p. 460.

[8] Y.X. Zhang, A.H. Da, T.E. Hogen-Esch et G.B. Butler *Journal or Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry* (1992), vol. 30, p. 1383.

[9] X. Xie et T.E.-Hogen-Esch - *Macromolecules* (1996), 29, p. 1734.

[10] M. Yassini et T.E. Hogen-Esch - *Polymer Preprints* (1994), 35(1), p. 478.

[11] Y.X. Zhang, A.H. Da et T.E. Hogen-Esch - *Polymer Preprints* (1989), 30(2), p. 338.

[12] F.A. Abdel-Mohdy, A. waly, A. Higazy et A. Hebeish - *Pigment & Resein Technology* (1994), 23(2), p. 10.

[13] J.M. Bessiere, B. Boutevin, O. Loubet - *Polymer Bulletin* (1993), 30, p. 545.

[14] H. Sawada - *Review on Heteroatom Chemistry* (1993), 8, p. 205.

[15] H. Sawada, Y. Minoshima, T. Hiromitsu - *Journal of Fluorine Chemistry* (1993), 65 (1-2), p. 169.

ES 2 276 518 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Polímeros hidrófilos fluorados obtenidos por polimerización radicalar, en medio precipitante, de una mezcla de monómeros compuesta en peso de:

(a) hasta un 49% de al menos un monómero hidrófilo no iónico, de preferencia 25 a 45%, con mayor preferencia de 35 a 45%, elegido del grupo que comprende (i) la N-vinil pirrolidona-2 y sus derivados y (ii) la acrilamida, la metacrilamida y sus derivados N-sustituídos con la fórmula general siguiente:



15 en la cual R¹ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, los símbolos R² y R³, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono.

(b) 20 a 75% de al menos un monómero que contiene un radical perfluoroalquilo, de preferencia 25 a 60%, con mayor preferencia de 25 a 50%; y

20 (c) 5 a 75% de uno o varios monómeros hidrófilos iónicos o ionizables, de preferencia 5 a 35% con mayor preferencia de 5 a 20%.

25 2. Polímero hidrófilo fluorado según la reivindicación 1, en el cual el o los monómeros fluorados (b) son monómeros acrílicos o metacrílicos que responden a la fórmula general siguiente:



30 en la cual R_f representa un radical perfluoroalquilo, lineal o ramificado, que contiene de 2 a 20, de preferencia de 4 a 16 átomos de carbono, B representa un encadenamiento bivalente enlazado a O por un átomo de carbono y que puede comportar uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de nitrógeno y R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo.

35 3. Polímero hidrófilo fluorado según la reivindicación 2, en el cual B es un radical divalente CH₂CH₂ o CH₂CH₂NR⁵SO₂CH₂CH₂ en el cual R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo.

40 4. Polímero hidrófilo fluorado según la reivindicación 1, en el cual el o los monómeros hidrófilos iónicos o ionizables son elegidos entre:

- el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus sales de metales alcalinos o de iones de amonio cuaternarios;

45 - los derivados monoolefínicos del ácido sulfónico y sus sales metálicas alcalinas tales como, por ejemplo, el etilensulfonato de sodio, el estirensulfonato de sodio y el ácido 2-acrilamido-2metilpropanosulfónico;

- los acrilatos o metacrilatos de los aminoalcoholes que responden a las fórmulas siguientes:



50 en las cuales los símbolos R⁶, R⁷ y R⁸, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Y representa un radical alquilenos o hidroxialquilenos que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y A⁻ es un anión monovalente cualquiera.

55 5. Polímero hidrófilo fluorado según una de las reivindicaciones 1 a 4, preparado por polimerización radicalar en un medio precipitante en el acetonitrilo o en un alcohol que contenga de 1 a 4 átomos de carbono.

60 6. Polímero hidrófilo fluorado según la reivindicación 5, preparado por polimerización radicalar en un medio precipitante en el etanol, el t-butanol o el isopropanol.

7. Polímero hidrófilo fluorado según una de las reivindicaciones 1 a 6, en dispersión en el agua o en una mezcla agua/codisolvente.

65 8. Utilización de un polímero hidrófilo fluorado según una de las reivindicaciones 1 a 7 en un emulsionante contra incendios polivalente.

9. Emulsionante contra incendios polivalente que comprende en peso de 0,1 a 10% de preferencia de 0,2 a 5% de un polímero hidrófilo fluorado según una de las reivindicaciones 1 a 7.