



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900528701
Data Deposito	01/07/1996
Data Pubblicazione	01/01/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCESSO DI POLIMERIZZAZIONE DI VINILIDENFLUORURO (VDF)
--

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Foro Buonaparte, 31.

MI 96 A 1342
01 LUG. 1996

* * * * *

La presente invenzione riguarda un processo di preparazione di polivinilidenfluoruro ad elevata purezza..

Più in particolare si riferisce ad un processo per preparare polivinilidenfluoruro (PVDF) con ridotto grado di contaminazione. Il polivinilidenfluoruro ottenuto con il processo dell'invenzione presenta anche un'elevata stabilità termica e migliorati livelli di indice di bianco anche dopo trattamento termico ad elevate temperature, fra 200° e 250°C. Inoltre la ridotta contaminazione del PVDF ottenuto con il processo dell'invenzione rende possibile l'utilizzo di questo materiale in applicazioni dove è richiesta elevata purezza, ad esempio in quelle approvate da FDA (Federal Drug Administration). Tutte le proprietà sopra indicate vengono ottenute mediante un processo ad elevata produttività.

E' noto nell'arte preparare il PVDF, si veda ad esempio il brevetto europeo EP 626396 a nome della Richiedente, dove la temperatura di sintesi è compresa tra 95 e 120°C con utilizzo di un iniziatore perossidico organico non pericoloso, in particolare il diterbutilperossido (DTBP) ed in presenza di un trasferitore di catena inviato in modo opportuno. I tensioattivi utilizzati sono quelli noti nello stato dell'arte ed in

particolare il Surflon S111S costituito da sali di ammonio di miscele di acidi perfluoroalchilici. Tale polimero riesce a combinare buone proprietà meccaniche, ridotta emissione di acido fluoridrico in seguito ad esposizione in temperatura o ad agenti chimici quali basi deboli. Tuttavia il PVDF preparato secondo questo brevetto, non ha un buon indice di bianco e presenta livelli di contaminazioni troppo elevati per l'impiego del PVDF nelle applicazioni citate sopra.

Inoltre con questo processo si devono aggiungere cere paraffiniche in polimerizzazione per evitare coaguli indesiderati del polimero sulle pareti del reattore. Questo porta a PVDF con elevati livelli di contaminazione che peggiora ulteriormente la qualità del PVDF per le applicazioni indicate.

In un successivo brevetto US 5,473,030 a nome della Richiedente, rispetto all'arte nota indicata sopra, si descrive l'utilizzo di un particolare trasferitore di catena (HCFC-123) non critico dal punto di vista dell'impatto ambientale ed al tempo stesso in grado di garantire superiori livelli di indice di bianco del PVDF, ma non ancora sufficienti per ottenere PVDF ad elevato grado di bianco e per applicazioni FDA approvate indicate sopra. Un ulteriore svantaggio è dato da livelli di contaminazione troppo elevata per le suddette applicazioni.

Sono noti processi di preparazione di PVDF a più bassa temperatura di sintesi, ad esempio fra 60°-80°C in cui si utilizza come iniziatore di polimerizzazione il diisopropil pe-

rossidicarbonato (IPP), come tensioattivo il Surflon citato sopra, si utilizzano anche in questo caso cere paraffiniche e come trasferitore di catena il CFC R11 (triclorofluorometano). Anche questo processo non porta a polimeri con elevato indice di bianco e i livelli dei contaminanti sono tali per cui il PVDF ottenuto non può essere utilizzato per le applicazioni descritte sopra.

Era sentita l'esigenza di avere disponibile PVDF con superiori livelli di indice di bianco soprattutto in seguito all'esposizione del materiale a punte di temperatura o a stazionamento durante la fase di processing.

Prove effettuate dalla Richiedente hanno evidenziato che la "discoloration" del manufatto in seguito a trattamento termico dipende dalla stabilità intrinseca del materiale ottenuto, ma anche dalla presenza di contaminanti sul pellet finale ed anche sulla polvere prima del processo di granulazione. Infatti anche se i contaminanti si riducono sul pellet finale in seguito a devolatizzazione nel vent dell'estrusore, le temperature durante l'estrusione (190-200°C) danno luogo a fenomeni di degradazione termica dei contaminanti e colorazione indesiderata dei pellets (tendente al giallo e/o al grigio). I successivi manufatti stampati da pellets presentano quindi gradi di colorazione indesiderata.

E' nota anche dal brevetto USP 4.990.283 la descrizione di microemulsioni a base di perfluoropolietteri e di tensioattivi

con terminali acidi della classe dei perfluoropolieteri. Il loro impiego per preparare vari tipi di polimeri fluorurati è descritto nel brevetto USP 4.864.006. Tra le olefine fluorurate vengono citate in particolare quelle utilizzate per la preparazione di polimeri tipo FEP (TFE/HFP), PFA (TFE/PFPVE), ETFE (TFE/etilene), perfluoro elastomeri (TFE/PFMVE) ed elastomeri fluorurati (VDF/HFP/TFE oppure VDF/PFMVE/TFE).

Prove effettuate dalla Richiedente impiegando dette microemulsioni esemplificate nel brevetto USP 4.864.006 nella sintesi del PVDF portano ad un polimero finale che mostra livelli di colore non elevati e livelli di contaminazione alti (si vedano gli esempi di confronto più sotto).

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo di polimerizzazione del VDF, opzionalmente modificato con piccole quantità, generalmente comprese tra 0,1 e 10% in moli, di uno o più comonomeri fluorurati, effettuato in presenza di una microemulsione comprendente un (per)fluoropolietere a terminali neutri, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate e idrocarburi C_1-C_{20} , preferibilmente C_1-C_{12} , di tipo alifatico, aromatico o misto, eventualmente contenente alogeni, preferibilmente cloro e/o bromo, detti fluoropolietere aventi peso molecolare medio numerico compreso fra 400 e 3000, e un ten-

sioattivo a base di perfluoropolietteri con terminali acidi salificati, preferibilmente con NaOH, detto tensioattivo avente un peso molecolare medio numerico Mn compreso fra 400-550 e avente una distribuzione di pesi molecolari tale che non siano presenti frazioni a peso molecolare medio numerico maggiore di 700, e le frazioni fra 600 e 700 non essendo maggiori preferibilmente del 20% nel tensioattivo.

I comonomeri che possono essere utilizzati sono: cloro-trifluoroetilene (CTFE), esafluoropropene (HFP), tetrafluoroetilene (TFE), ecc. Si vedano ad esempio i brevetti USP 4.424.194 e 4.739.024. Le quantità preferite di comonomero modificante sono in genere comprese tra 0,5-6% moli.

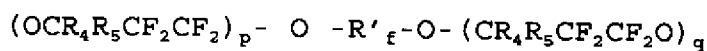
I perfluoropolietteri con terminali neutri utilizzati per preparare le microemulsioni della presente invenzione comprendono come unità ripetitive sequenze di una o più unità ossifluoroalchileniche del tipo $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O}-$, in cui z è un intero uguale a 1, 2 o 3, $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ in cui R_4 ed R_5 uguali o diversi tra loro sono scelti fra H, Cl o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, $-\text{CFYO}-$, in cui Y è uguale F o CF_3 . In particolare i perfluoropolietteri utilizzabili hanno in genere peso molecolare medio numerico compreso fra 400 e 3000, più preferibilmente compreso fra 600 e 1500.

Preferibilmente i perfluoropolietteri comprendono come unità ripetitive sequenze appartenenti alle seguenti classi:

a) $(C_3F_6O)_m(CFYO)_n$, dove l'unità (C_3F_6O) e $(CFYO)$ sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena; m' ed n' sono interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, e m'/n' è compreso fra 5 e 40, quando n' è diverso da 0; Y è uguale a F o CF_3 ; n' potendo anche essere 0; dette unità all'interno della catena fluoropolioossialchilenica potendo opzionalmente essere legate tra di loro tramite un pontante $-O-R'_f-O-$, in cui R'_f ha il significato definito in c);

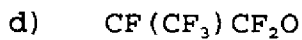
b) $(C_2F_4O)_p(CFYO)_q - (C_3F_6O)_t$,
dove p' e q' sono interi tali che p'/q' varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5, e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato; t' essendo un intero con il significato di m' , $Y = F$ o CF_3 ; t' potendo essere 0 e $q'/q'+p'+t'$ minore o uguale a 1/10 e il rapporto t'/p' è da 0,2 a 6;

c) $CR_4R_5CF_2CF_2O$ dove R_4 ed R_5 sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra H , Cl o perfluoroalchile, ad esempio a 1-4 atomi di C , il peso molecolare essendo quello indicato sopra, detta unità all'interno della catena fluoropolioossialchilenica essendo legate tra loro nel modo seguente:

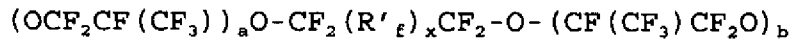


dove R'_f è gruppo fluoroalchilenico, ad esempio da 1 a 4 C , p e q sono numeri interi da 0 a 200, e $p+q$ è almeno 1

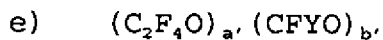
e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,



dette unità essendo collegate tra loro all'interno della catena fluoropoliossialchilenica nel modo seguente:



dove R'_f ha il significato sopra indicato, x è 0 o 1, a e b sono numeri interi ed $a+b$ è almeno 1 e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,



in cui a' e b' sono numeri interi tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato, a'/b' varia fra 5 e 0,3, preferibilmente fra 2,7-0,5, Y ha il significato sopra indicato.

I fluoropolietteri indicati sono ottenibili con i processi ben noti nell'arte ad esempio i brevetti USP 3.665.041, 2.242.218, 3.715.378, e il brevetto europeo EP 0239123. I fluoropolietteri funzionalizzati con terminazione acida per ottenere i tensioattivi dell'invenzione (si veda sotto), si ottengono ad esempio secondo i brevetti EP 0148.4-82, USP 3.810.874.

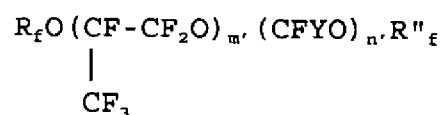
I terminali neutri dei perfluoropolietteri sopra indicati sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio, $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{CF}_3\text{CFClCF}_2-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- .

Le microemulsioni di fluoropoliossilachileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate sono de-

scritte nella domanda di brevetto EP 625.526, qui incorporata integralmente per riferimento; le microemulsioni di fluoropoliossilachileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate e idrocarburi C₁-C₂₀, preferibilmente C₁-C₁₂, di tipo alifatico, aromatico o misto, eventualmente contenente alogeni, preferibilmente cloro e/o bromo sono descritte nella domanda di brevetto EP 95117052.1, qui incorporata integralmente per riferimento. I fluoropoliossilachileni aventi terminali idrogenati possono avere struttura simili a quelle indicate per i perfluoropolieteri aventi tuttavia almeno un terminale del tipo -CF₂H, -CF₂CF₂H, -CFH-CF₃.

I tensioattivi perfluoropolieteri come sopra definiti hanno le stesse unità ripetitive indicate per i perfluoropolieteri con terminali neutri, solo che almeno un terminale è il sale dell'acido. In questo caso il peso molecolare medio numerico del tensioattivo e la distribuzione dei pesi molecolari nel tensioattivo devono essere nei range sopra indicati.

I perfluoropolieteri preferiti secondo la presente invenzione hanno la seguente formula generale:



a distribuzione "random" delle unità perfluoroossialchileniche, dove R_f ed R''_f uguali o diversi tra loro sono terminali neutri come definiti sopra, m' e n' sono interi tali da soddisfare i requisiti suddetti di peso molecola-

re medio, Y ha il significato sopra indicato.

Il tensioattivo a base di perfluoropolietere preferito ha la seguente formula:



in cui R_f , m , n e Y hanno il significato sopra indicato.

Per la preparazione delle microemulsioni si vedano i brevetti USP 4.990.283, EP 625.526, EP 95117052.1, qui incorporati integralmente per riferimento.

Con il termine microemulsione si intende un sistema in cui il perfluoropolietere è solubilizzato in una soluzione di tensioattivo a dare una soluzione monofasica liquida e stabile nel tempo senza fornire energia di dispersione; la preparazione della microemulsione avviene infatti per semplice miscelazione dei componenti.

La temperatura della sintesi del PVDF è compresa fra 30°-130°C, preferibilmente 60°-120°C, la pressione è compresa tra 30 e 100 bar.

Gli iniziatori che vengono impiegati in polimerizzazione sono quelli ben noti nella polimerizzazione del PVDF, ad esempio i perossidi organici, quali ad esempio il diterbutilperossido (DTBP) e isopropilperossidicarbonato (IPP).

I trasferitori di catena che vengono impiegati sono quelli ben noti nella letteratura brevettuale per la polimerizzazione del PVDF, ad esempio si possono citare: isopropanolo,

acetone, acetato di etile, triclorofluorometano (CFCl_3),
1,1,1-trifluoro-2,2-dicloroetano (HCFC-123).

Come ben noto, nella polimerizzazione in emulsione del PVDF solitamente viene aggiunto un olio minerale o una paraffina, liquida alla temperatura di polimerizzazione, allo scopo di inibire la coagulazione del polimero e impedire l'adesione alle pareti del reattore. E' stato inaspettatamente trovato dalla Richiedente che l'utilizzo della microemulsione nel sistema di polimerizzazione secondo la presente invenzione si ottiene ad una superiore stabilità del lattice per cui non è richiesto l'uso di detti oli minerali o paraffine (cere).

Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato, mediante misure di estrazione, che i tensioattivi generalmente utilizzati nella sintesi del PVDF e descritti nella letteratura brevettuale come ad esempio il perfluorooctanoato di ammonio o il Surfion S111S (prodotto da Asahi Glass) non sono completamente rimossi dopo le fasi di coagulo, lavaggi ed essiccamento e quantità compresa tra 150-300 ppm sono ancora presenti sulla polvere finale. Altri tensioattivi come ad esempio i sali degli acidi solfonici di formula $\text{Rf}_0\text{-C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ dove Rf_0 è un perfluoroalchile $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ (si veda US Patent 4.025.709) portano a polimeri con gradi di bianco elevato, tuttavia il tenore residuo di tensioattivo è molto elevato (dell'ordine di 500-1000 ppm). Per questo motivo il PVDF così ottenuto non è utilizzabile nei manufatti in applicazioni dove è richiesto un

bassissimo grado di contaminazione.

Con l'utilizzo delle microemulsioni della presente invenzione, oltre ad incrementare significativamente la produttività della sintesi in termini di superiore velocità di polimerizzazione, è possibile fare a meno dei tensioattivi classici conosciuti nella letteratura brevettuale del PVDF e delle cere paraffiniche citate nello stato dell'arte sulla polimerizzazione in emulsione del PVDF. Il tenore residuo di contaminanti derivanti dai tensioattivi nella polvere risulta inferiore a 100 ppm. Tale quantità è valutata mediante estrazione dalla polvere con solventi e successiva gascromatografia dell'estratto (si vedano gli esempi).

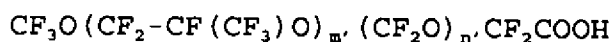
I seguenti esempi vengono dati solo a titolo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Preparazione della microemulsione (microemulsione A)

In un reattore in vetro munito di agitatore, sotto blanda agitazione, vengono sciolti 4,83 g di NaOH in 32,83 g di acqua demineralizzata. La soluzione ottenuta viene additivata con:

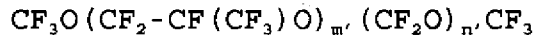
1°) 52,35 g di acido a peso molecolare medio numerico 434 di formula:



privo di frazioni a peso molecolare maggiore di 700 e contenente un 9% in peso di frazioni a peso molecolare

compreso tra 600 e 700.

2°) 10 g di Galden^(R) di formula:



dove $m'/n' = 20$, avente peso molecolare medio numerico = 760.

Il sistema ottenuto risulta perfettamente limpido tra 2 e 90°C.

Polimerizzazione del VDF

In un reattore orizzontale da 21 l, munito di agitatore funzionante a 50 rpm sono caricati 16 l di acqua e 50 ml della microemulsione A contenente 38,4 g di tensioattivo.

Il reattore è scaldato fino a 125°C e quindi portato alla pressione di 49 bar relative mediante alimentazione di VDF gassoso.

In seguito all'alimentazione di 55 g di diterbutilperossido si innesca la reazione e il VDF viene così alimentato in continuo in modo da mantenere la pressione costante di 49 bar relative. Dopo 28 g di monomero reagito sono alimentati 62 g di HCFC-123 come trasferitore di catena.

Dopo 56 g di monomero reagito la temperatura di sintesi viene portata a 100°C e la reazione prosegue a questa temperatura.

Dopo una prefissata quantità di monomero reagito corrispondente a 4800 g la reazione viene fermata. Il tempo totale di polimerizzazione risulta pari a 486 minuti.

La concentrazione di polimero nel lattice risulta pari a 250

g/l di lattice.

Il numero di particelle del lattice di cui è costituita l'emulsione è misurato mediante coulter nanosizer e risulta pari a $5,3 \times 10^{16}$ particelle/litro di acqua (vedi Tabella 1).

Il lattice è quindi coagulato mediante agitazione meccanica, lo slurry ottenuto è quindi lavato 10 volte con H₂O demineralizzata a temperatura ambiente con un rapporto polimero/acqua 1/10 in peso e poi essiccato a 80°C per 24 ore.

Mediante estrazione con metanolo e successiva gascromatografia dell'estratto viene determinato sulla polvere un tenore di tensioattivo residuo pari a 70 ppm (vedi Tabella 2).

La polvere viene successivamente pellettizzata mediante estrusione e sul pellet finale sono determinati Melt Flow Index (MFI) e la temperatura di seconda fusione (T_{2f}) tramite DSC.

La stabilità termica viene quindi determinata su placchette da 33 x 31 x 2 mm stampate a compressione dai pellets a 200°C per 2 minuti, dopo 4 minuti di preriscaldamento. Per meglio verificare possibili effetti di discolorazione la stabilità termica è valutata anche sulle placchette post-trattate a 250°C x 2 ore in stufa.

La stabilità termica è valutata quantitativamente mediante misure di indice di bianco sulle placchette, secondo la norma ASTM E 313.

I valori di MFI, misurati a 232°C con 5 kg di carico se-

condo la norma ASTM D-3222-88, temperatura di 2° fusione ed indici di bianco sono riportati in tabella 3.

ESEMPIO 2 (comparativo)

Si opera come nell'esempio 1 tranne le seguenti variazioni:

- al posto della microemulsione A si utilizzano come tensioattivo 17,6 g di Surfion S 111 S (sale di ammonio di miscele di acido perfluorooctanoico, perfluorononanoico e perfluorodecanoico) commercializzato da Asahi Glass e 9 g di cera paraffinica (commercializzato dall'AGIP® 122-126 avente temperatura di fusione 50-52°C);
- Dopo 28 g di VDF consumato, sono alimentati 67 g di HCFC 123 come trasferitore di catena;
- la reazione viene fermata dopo che 2800 g di monomero sono reagiti in un tempo di polimerizzazione di 520 min.

I risultati sono riportati nelle Tabelle 1-3.

Dalla tabella 1 si nota come la produttività sia notevolmente inferiore rispetto a quella dell'Esempio 1.

Dalla tabella 2 si evidenzia come il tenore di tensioattivo residuo sulla polvere è più elevata rispetto ai valori dell'esempio 1. In più si fa notare che in questo caso sono presenti residui di cera.

In tabella 3 è mostrato come a parità di MFI e T_{2f} il polimero dell'esempio 2 risulta possedere una più marcata "discoloration" dal punto di vista delle lastre stampate da

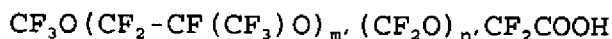
pellets e post-trattate in temperatura.

ESEMPIO 3 (confronto)

Preparazione della microemulsione (microemulsione B)

In un reattore di vetro munito di agitatore, sotto blanda agitazione, vengono aggiunti:

1°) 50 g di acido a peso molecolare medio numerico 570 di formula:

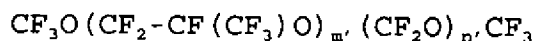


contenente un 28% in peso di frazioni a peso molecolare maggiore di 700 e un 25% in peso di frazioni a peso molecolare compreso tra 600 e 700;

2°) 22,86 g di soluzione di NH_4OH al 10% in peso;

3°) 60,47 g di acqua demineralizzata;

4°) 30 g di Galden^(R) di formula:



dove $m'/n' = 20$, avente peso molecolare medio numerico = 760.

Il sistema ottenuto risulta perfettamente limpido tra 19 e 68°C.

Polimerizzazione del VDF

In un reattore orizzontale da 21 l munito di agitatore funzionante a 50 rpm sono caricati 16 l di H_2O e 90 ml della microemulsione B contenente 35,2 grammi di tensioattivo. L'esempio segue lo schema dell'esempio 1 tranne che sono alimentati 89 g di HCFC-123.

Dopo 4800 g di monomero reagito la reazione viene fermata. Il tempo totale di polimerizzazione risulta pari a 432 minuti.

Nelle tabelle 1, 2, 3 vengono riportati i risultati. Da queste tabelle viene evidenziato come la produttività sia elevata ma la qualità del polimero in termini di contaminazione residua da tensioattivo e conseguente colore delle lastre stampate sia scadente.

TABELLA 1

	Esempio 1	Esempio 2 (cfr)	Esempio 3 (cfr)
numero particelle/l H ₂ O	5,3x10 ¹⁶	6,1x10 ¹⁵	1,4x10 ¹⁷
concentrazione lattice (g polimero/l lattice)	250	165	250
tempo polimerizzazione (minuti)	486	520	432

TABELLA 2

	Esempio 1	Esempio 2 (cfr)	Esempio 3 (cfr)
tensioattivo residuo polvere (ppm)	70	200	1200
cera residua polvere (ppm)	0	1500	0

TABELLA 3

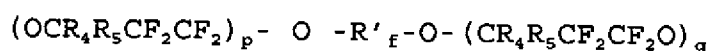
	Esempio 1	Esempio 2 (cfr)	Esempio 3 (cfr)
MFI a 5 kg (g/10 min)	2	2	3
T _{2f} (°C)	166	167	166
lastrina stampata da pellet 200°C x 2 min WHITE INDEX	75	65	36
lastrina post-trattata 250°C x 2 ore WHITE INDEX	45	38	28

RIVENDICAZIONI

1. Processo di polimerizzazione del VDF, opzionalmente modificato con piccole quantità comprese tra 0,1 e 10% in moli di uno o più comonomeri fluorurati, effettuato in presenza di una microemulsione comprendente un (per)fluoropolietere a terminali neutri, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate e idrocarburi C_1-C_{20} , di tipo alifatico, aromatico o misto, eventualmente contenente alogeni, detti fluoropolieteri aventi peso molecolare medio numerico compreso fra 400 e 3000, e un tensioattivo a base di perfluoropolieteri con terminali acidi salificati, detto tensioattivo avente un peso molecolare medio numerico M_n compreso fra 400-550 e avente una distribuzione di pesi molecolari tale che non siano presenti frazioni a peso molecolare medio numerico maggiore di 700, e le frazioni fra 600 e 700 non essendo maggiori del 20% in peso nel tensioattivo.
2. Processo di polimerizzazione del VDF secondo la rivendicazione 1, in cui il tensioattivo a base di perfluoropolieteri è salificato con NaOH.
3. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-2, in cui si utilizza una microemulsione com-

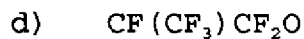
- prendente un perfluoropolietere con terminali neutri.
4. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-3, in cui come comonomeri vengono utilizzati clorotrifluoroetilene (CTFE), esafluoropropene (HFP), tetrafluoroetilene (TFE).
 5. Processo di polimerizzazione del VDF secondo la rivendicazione 4, in cui la quantità di comonomero modificante è compresa tra 0,5-6% moli.
 6. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-5, in cui i perfluoropolieterei con terminali neutri, opzionalmente i terminali contenenti un atomo di idrogeno, utilizzati per preparare le microemulsioni comprendono come unità ripetitive sequenze di una o più unità ossifluoroalchileniche del tipo $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O}-$, in cui z è un intero uguale a 1, 2 o 3, $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ in cui R_4 ed R_5 uguali o diversi tra loro sono scelti fra H, Cl o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, $-\text{CFY}\text{O}-$, in cui Y è uguale F o CF_3 .
 7. Processo di polimerizzazione del VDF secondo la rivendicazione 6, in cui i perfluoropolieterei hanno peso molecolare medio numerico compreso tra 400 e 3000.
 8. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 6-7, in cui i perfluoropolieterei comprendono come unità ripetitive sequenze appartenenti alle seguenti classi:

- a) $(C_3F_6O)_m (CFYO)_n$, dove l'unità (C_3F_6O) e $(CFYO)$ sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena; m' ed n' sono interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, e m'/n' è compreso fra 5 e 40, quando n' è diverso da 0; Y è uguale a F o CF_3 ; n' potendo anche essere 0; dette unità all'interno della catena fluoropoliossialchilenica potendo opzionalmente essere legate tra di loro tramite un pontante $-O-R'_f-O-$, in cui R'_f ha il significato definito in c);
- b) $(C_2F_4O)_p (CFYO)_q - (C_3F_6O)_t$,
dove p' e q' sono interi tali che p'/q' varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5, e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato; t' essendo un intero con il significato di m' , $Y = F$ o CF_3 ; t' potendo essere 0 e $q'/q'+p'+t'$ minore o uguale a 1/10 e il rapporto t'/p' è da 0,2 a 6;
- c) $CR_4R_5CF_2CF_2O$ dove R_4 ed R_5 sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra H , Cl o perfluoroalchile, ad esempio a 1-4 atomi di C , il peso molecolare essendo quello indicato sopra, detta unità all'interno della catena fluoropoliossialchilenica essendo legate tra loro nel modo seguente:

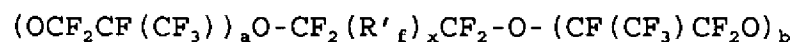


dove R'_f è gruppo fluoroalchilenico, ad esempio da 1

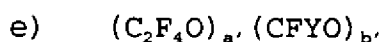
a 4 C, p e q sono numeri interi da 0 a 200, e p+q è almeno 1 e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,



dette unità essendo collegate tra loro all'interno della catena fluoropoliossilachilenica nel modo seguente:



dove R'_f ha il significato sopra indicato, x è 0 o 1, a e b sono numeri interi ed a+b è almeno 1 e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,



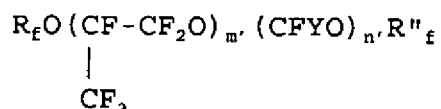
in cui a' e b' sono numeri interi tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato, a'/b' varia fra 5 e 0,3, Y ha il significato sopra indicato.

9. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-8, in cui i terminali neutri dei perfluoropolieterei sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio, $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{CF}_3\text{CFC1CF}_2-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- , nel caso di microemulsioni di fluoropoliossilachileni aventi terminali idrogenati, questi sono del tipo $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CFH}-\text{CF}_3$.

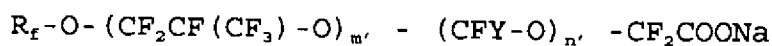
10. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-9, in cui i tensioattivi perfluoropolieterei

hanno le stesse unità ripetitive indicate per i perfluoropolieteri.

11. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-10, in cui i perfluoropolieteri hanno la seguente formula generale:



a distribuzione "random" delle unità perfluoroossialchileniche, dove R_f ed R''_f uguali o diversi tra loro sono terminali neutri come definiti sopra, m' e n' sono interi tali da soddisfare i requisiti suddetti di peso molecolare medio, Y ha il significato sopra indicato; il tensioattivo a base di perfluoropolietero ha la seguente formula:



in cui R_f , m' , n' e Y hanno il significato sopra indicato.

12. Omopolimeri del VDF o copolimeri del VDF modificati con quantità comprese tra 0,1-10% in moli di uno o più comonomeri fluorurati secondo le rivendicazioni 1-11.

Milano, 1 luglio 1996

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

Lucio Simeoni
(Lucio Simeoni)

