



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101999900772897
Data Deposito	09/07/1999
Data Pubblicazione	09/01/2001

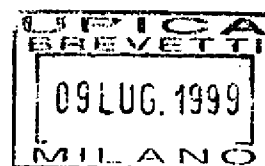
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

CO POLIMERI PERALOGENATI TERMOPROCESSABILI DEL CLOROTRIFLUOROETILENE
--

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.



* * * * *

La presente invenzione riguarda polimeri peralogenati termoprocessabili aventi migliorate proprietà meccaniche.

In particolare la presente invenzione si riferisce a copolimeri termoprocessabili del clorotrifluoroetilene (CTFE) aventi migliorate proprietà meccaniche, in particolare il carico a rottura, rispetto all'omopolimero del CTFE (PCTFE) sia alle basse che alte temperature.

MI 99 A 001514

I polimeri dell'invenzione sono da utilizzarsi per l'ottenimento di tubi, lastre, films e articoli formati aventi le caratteristiche sopra indicate.

E' noto nell'arte che il PCTFE è una resina fluorurata avente eccellente resistenza chimica con buone proprietà di impermeabilità ai gas e vapori, più specificamente all'ossigeno, all'azoto e al vapore d'acqua, ma proprietà meccaniche tipiche di un materiale fragile, cioè alti valori di modulo elastico e carico a snervamento combinati con carico e deformazione a rottura scadenti sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura. Come noto i polimeri del PCTFE ad alto peso molecolare mostrano proprietà meccaniche migliori di quelli aventi bassa viscosità. Tuttavia l'utilizzo di PCTFE ad altissima viscosità è estremamente difficoltoso o impraticabile

nell'ambito del processing dei termoplastici fluorurati per l'ottenimento di tubi, lastre, films e articoli formati.

Il brevetto USP 5.145.925 descrive un copolimero del CTFE con un perfluoroalchilvinil etero tra lo 0,01 e 1% in moli; il comonomero preferito è il perfluoropropilvinil etero (FPVE). I copolimeri FPVE/CTFE esemplificati presentano tutti, sia quelli a basso (0,05% in moli) che ad alto (1,1% in moli) contenuto di modificante, dei carichi a rottura inferiori a quelli dell'omopolimero.

Nel brevetto USP 5.498.682 a nome della Richiedente vengono descritti ed esemplificati copolimeri del tetrafluoroetilene (TFE) e fluorodiossoli in generale, ed in particolare copolimeri del TFE con il 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossido (TTD). Vengono inoltre citati in generale copolimeri dei fluorodiossoli con numerose olefine alogenate e non, tra cui il CTFE. Non viene data nessuna indicazione delle proprietà meccaniche dei polimeri modificati rispetto agli omopolimeri.

Nella domanda di brevetto EP 720.992 a nome della Richiedente vengono esemplificati copolimeri del TFE con fluorodiossoli o FPVE; nelle Tabelle 1 e 2 le proprietà meccaniche (carichi a rottura), a bassa ed alta temperatura, dei copolimeri del TFE con TTD sono simili od inferiori a quelle dei copolimeri del TFE con FPVE.

Al fine di ottenere tubi, lastre, films e articoli forma-

ti da copolimeri termoprocessabili del clorotrifluoroetilene (CTFE) con migliorate proprietà meccaniche era quindi sentita l'esigenza di avere a disposizione un PCTFE termoprocessabile avente oltre alle caratteristiche intrinseche dell'omopolimero (resistenza chimica e impermeabilità) una combinazione di proprietà meccaniche che dessero luogo ad un PCTFE non fragile a temperatura ambiente e ad alta temperatura, quindi aventi migliorati carichi a rottura, combinati a deformazioni accettabili, rispetto a quelli dell'omopolimero e senza pregiudicare sostanzialmente il carico a snervamento.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato che mediante l'uso di particolari comonomeri come sotto specificati è possibile ottenere copolimeri termoplastici del CTFE non fragili a temperatura ambiente ed alta temperatura con un insieme ottimale di proprietà meccaniche e aventi un carico a rottura nettamente superiore rispetto a quelli dell'omopolimero.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione copolimeri termoprocessabili del clorotrifluoroetilene (CTFE), comprendenti:

- (a) dallo 0,15 al 4% in moli, preferibilmente dallo 0,2 al 3% in moli, ancora più preferibilmente dallo 0,2 al 2% in moli di uno o più fluorodiossoli di formula generale:
-



dove:

X_1 e X_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti fra -F o -CF₃;

Z è scelto tra -F, -H, -Cl;

Y è uguale a OR_f ed R_f è un pefluoroalchile avente da 1 a 5 atomi di carbonio, oppure Y = Z;

(b) CTFE, costituente la restante parte a 100% in moli.

Preferiti tra i fluorodiossoli di formula (I) sono quelli in cui X_1 , X_2 e Z sono -F; Y è uguale ad OR_f ed R_f è scelto fra -CF₃, -C₂F₅ o -C₃F₇.

Particolarmente preferito è il fluorodiossolo di formula (I) in cui X_1 , X_2 e Z sono -F ed Y è uguale a OR_f ed R_f è -CF₃, cioè il fluorodiossolo 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossolo, indicato in seguito come TTD.

I fluorodiossoli di formula (I) sono descritti nel brevetto USP 5.498.682 a nome della Richiedente, il cui contenuto costituisce parte integrante della presente descrizione.

I copolimeri dell'invenzione possono anche contenere opzionalmente uno o più monomeri peralogenati, preferibilmente aventi almeno tre atomi di carbonio, purché vengano mantenute le proprietà termoplastiche del materiale e non vengano pregiudicate le proprietà meccaniche indicate sopra. La quantità

complessiva dei termonomeri opzionali è generalmente compresa tra 0,01 e 4% in moli, preferibilmente la somma del termonomero con il comonomero di formula (I) è compresa tra 0,15 e 4% in moli.

Come termonomeri si possono citare perfluoroalchilvinil eteri, ad esempio perfluorometilvinil etero, perfluoroetilvinil etero, perfluoropropilvinil etero, olefine peralogenate, ad esempio esafluoropropene (HFP), ecc.

I copolimeri oggetto dell'invenzione sono copolimeri termoplastici del CTFE aventi una viscosità definita mediante la misura del Melt Flow Index (MFI) a 265°C e 10 Kg di carico secondo la norma ASTM D 1238-88, non inferiore a 0,1 g/10'.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possono essere preparati secondo tecniche note, tramite copolimerizzazione dei corrispondenti monomeri, in sospensione in mezzo organico o in acqua oppure in emulsione acquosa in presenza di un opportuno iniziatore radicalico, ad una temperatura generalmente compresa fra -20°C e 150°C, preferibilmente tra 0°C e 100°C, più preferibilmente fra 10°C e 60°C. La pressione di reazione è generalmente compresa tra 1,5 e 80 bar, preferibilmente tra 3 e 37 bar, ancora più preferibilmente tra 4 e 26 bar.

Come iniziatore può essere impiegato qualunque prodotto che sia in grado di generare radicali attivi alla temperatura di (co)polimerizzazione prescelta. I vari iniziatori radicali-

ci, possono essere scelti tra:

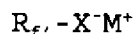
- (i) i bis-acilperossidi di formula $(R_f-CO-O)_2$, dove R_f è un (per)aloalchile C_1-C_{10} (vedi ad esempio i brevetti EP 185.242 ed USP 4.513.129), oppure un gruppo perfluoropoliossialchilenico (vedi ad esempio i brevetti EP 186.215 ed USP 5.021.516); tra di essi, particolarmente preferiti sono il bis-tricloroacetilperossido ed il bis-diclorofluoroacetilperossido (vedi brevetto USP 5.569.728);
- (ii) i perossidi inorganici solubili in acqua, quali i persolfati od i perfosfati di cationi monovalenti; particolarmente preferiti sono il persolfato di sodio e di potassio;
- (iii) i sistemi redox organici od inorganici, quali potassio persolfato/sodio solfito, terbutilidroperossido/metabisolfito (vedi il brevetto USP 5.453.477).

Nel caso della copolimerizzazione in sospensione, il mezzo di reazione è costituito da una fase organica, a cui viene a volte aggiunta acqua allo scopo di favorire la dispersione del calore che si svolge durante la reazione. La fase organica può essere costituita dai monomeri stessi, senza aggiunta di solventi, oppure dai monomeri sciolti in un opportuno solvente organico. Come solventi organici vengono tradizionalmente impiegati clorofluorocarburi, quali CCl_2F_2 (CFC-12), CCl_3F (CFC-11), CCl_2FCClF_2 (CFC-113), $CClF_2CClF_2$ (CFC-114), ecc. Dal

momento che tali prodotti hanno effetto distruttivo sull'ozono presente nella stratosfera, sono stati proposti prodotti alternativi, quali i composti contenenti solo carbonio, fluoro, idrogeno, ed eventualmente ossigeno, descritti nel brevetto USP 5.182.342. In particolare si possono utilizzare fluoropolimeri con almeno un terminale idrogenato, preferibilmente due, del tipo $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CF(CF_3)H$.

La quantità di iniziatore radicalico impiegabile è quella usuale per la copolimerizzazione di monomeri olefinici fluorurati, ed è generalmente compresa tra 0,003% e 10% in peso rispetto alla quantità totale di monomeri (co)polimerizzati.

La reazione viene condotta in presenza di un opportuno tensioattivo vedi ad esempio quelli descritti nei brevetti USP 4.360.652 ed USP 4.025.709, in modo da dare origine ad un'emulsione stabile. Si tratta in generale di tensioattivi fluorurati, scelti tra i prodotti di formula generale



dove R_f è una catena (per)fluoroalchilica C_5-C_{14} oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica, X^- è $-COO^-$ o $-SO_3^-$, M^+ è scelto tra: H^+ e uno ione di un metallo alcalino. Tra i più comunemente impiegati ricordiamo: perfluoro-ottanoato di sodio; (per)fluoropoliossialchileni terminati con uno o più gruppi carbossilici; sali di acidi solfonici di formula $R_{f'}-C_2H_4SO_3H$, dove $R_{f'}$ è un perfluoroalchile C_4-C_{10} (vedi il brevetto USP 4.025.709); ecc.

Preferiti sono i tensioattivi in cui M^+ è scelto fra Na^+ e K^+ , preferibilmente K^+ , quando combinati con iniziatori inorganici di Na^+ e K^+ , preferibilmente K^+ , si ottengono polimeri con assenza di discoloration.

La regolazione del peso molecolare dei polimeri fluorurati di questa invenzione è attuata mediante un dosaggio opportuno dell'iniziatore radicalico in polimerizzazione e la scelta della temperatura di sintesi. Per ottenere i polimeri dell'invenzione ad alto peso molecolare è preferita una bassa temperatura di sintesi ($10^{\circ}C-30^{\circ}C$) combinata con una bassa concentrazione di radicali liberi provenienti dall'iniziatore; viceversa per ottenere i polimeri dell'invenzione a basso peso molecolare è preferita un'alta temperatura di sintesi ($60^{\circ}C-80^{\circ}C$) combinata con un'alta concentrazione di radicali liberi provenienti dall'iniziatore.

Qualora si utilizzino agenti trasferitori di catena questi possono essere idrocarburi alogenati, ad esempio cloroformio o HCFC 123 ed etano o metano. Il trasferitore viene inviato nel reattore all'inizio della reazione, oppure in continuo od in quantità discrete nel corso della polimerizzazione. La quantità di trasferitore di catena impiegata può variare entro limiti piuttosto ampi, a seconda della temperatura di reazione e del peso molecolare che si intende ottenere. Generalmente, tale quantità varia tra 0,001 e 5% in peso, preferibilmente tra 0,05 e 1% in peso, rispetto alla quantità totale di mono-

meri caricati nel reattore.

Il processo oggetto della presente invenzione può essere vantaggiosamente realizzato in presenza di dispersioni, emulsioni o microemulsioni di perfluoropoliossialchileni, secondo quanto descritto nei brevetti USP 4.789.717 ed USP 4.864.006, o anche di microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate, secondo quanto descritto nel brevetto USP 5.498.680.

La reazione di polimerizzazione può anche essere condotta utilizzando un fotoiniziatore radicalico in presenza di radiazione ultravioletta-visibile, sia in sospensione in mezzo organico o in acqua oppure in emulsione/microemulsione, secondo quanto descritto nei brevetti europei EP 650.982 e EP 697.766 a nome della Richiedente, qui incorporati integralmente per riferimento.

Dal punto di vista operativo, sono preferiti i fotoiniziatori stabili termicamente alla temperatura di polimerizzazione ed anche a temperatura ambiente, e tra di essi particolarmente preferiti sono i perossidi organici peralogenati od inorganici quali potassio persolfato o sodio persolfato.

Il processo preferito secondo la presente invenzione viene condotto in microemulsione di (per)fluoropoliossialchileni, dove il tensioattivo è un sale di Na^+ o K^+ , preferibilmente K^+ e in presenza di un iniziatore inorganico di Na^+ o K^+ , preferibilmente persolfato di potassio.

La temperatura di seconda fusione (T_{2f}) e la temperatura di cristallizzazione (T_{cx}) vengono determinate tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC).

La composizione monomerica è stata determinata tramite ^{19}F -NMR.

Le proprietà meccaniche, ottenute secondo la norma ASTM D 1708 utilizzando provini stampati a compressione, sono riportate in Tabella 1.

La discoloration viene determinata dall'osservazione degli strands (spaghetti estrusi) ottenuti dopo 20, 40 e 60 minuti di permanenza (residence time) del polimero nello strumento di misura del MFI a 265°C . Per discoloration si intende la colorazione del polimero estruso. Il prodotto che mostra assenza di discoloration si presenta incolore o bianco. I polimeri che mostrano discoloration in genere si presentano giallastri o marroni. L'esperto del ramo è in grado di determinare se il polimero presenta discoloration o meno anche utilizzando metodi che misurano l'indice di colore quali ad esempio indice di bianco o l'indice di giallo.

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

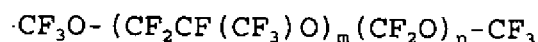
ESEMPIO 1

Sulla parete laterale di un'autoclave da 2 l in AISI 316, munita di agitatore funzionante a 400 rpm, è stato inserito un oblò di quarzo, in corrispondenza del quale è stata posta una

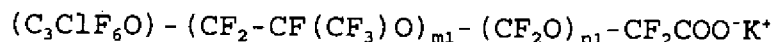
lampada UV del tipo Hanau® TQ-150. Si tratta di una lampada a mercurio ad alta pressione che emette radiazione compresa tra 240 e 600 nm; con una potenza di 13,2 W per la radiazione compresa tra 240 e 330 nm.

L'autoclave è stata evacuata ed in essa sono stati introdotti in successione:

- 1200 g di H₂O demineralizzata;
- 14 g di una microemulsione costituita da: 20% in peso di Galden® D02, di formula:



avente $m/n = 20$ e peso molecolare medio di 450; 40% in peso di un tensioattivo di formula:



avente $m1/n1 = 82,7$ e peso molecolare medio di 527; il restante essendo costituito da H₂O;

- 3,0 g di potassio persolfato disciolti in 200 g di H₂O demineralizzata.

Nell'autoclave sono stati quindi caricati 10 g di TTD e 300 g di CTFE tra 1°C e 5°C. Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 20°C. E' stata quindi accesa la lampada UV. Dopo 12 ore di reazione la lampada è stata spenta e l'autoclave sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 167 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente,

quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 150°C per circa 16 ore.

Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente e ad alte temperature, sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 2

E' stato ripetuto l'esempio 1 tranne che si è caricato in autoclave 5 g di TTD.

Dopo 6 ore di reazione si è ottenuto un lattice di concentrazione di 190 g/l di acqua.

Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente e ad alte temperature, sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 3

E' stato ripetuto l'esempio 1 tranne che si è caricato in autoclave 39,5 g di TTD.

Dopo 10,5 ore di reazione si è ottenuto un lattice di concentrazione di 127 g/l di acqua.

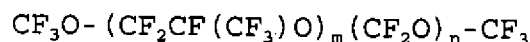
Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente e ad alte temperature, sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 4

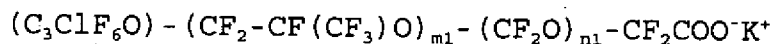
La stessa autoclave dell'esempio 1 è stata evacuata ed in essa sono stati introdotti in successione:

- 1200 g di H₂O demineralizzata;

- 14 g di una microemulsione costituita da: 20% in peso di Galden® D02, di formula:



avente $m/n = 20$ e peso molecolare medio di 450; 40% in peso di un tensioattivo di formula:



avente $m1/n1 = 82,7$ e peso molecolare medio di 527; il restante essendo costituito da H_2O ;

- 3,0 g di potassio persolfato disciolti in 200 g di H_2O demineralizzata.

Nell'autoclave sono stati quindi caricati 10 g di TTD e 300 g di CTFE tra 1°C e 5°C . Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 50°C . Dopo 8,5 ore di reazione l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 216 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente, quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 150°C per circa 16 ore.

Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente e ad alte temperature, sono riportate in Tabella 1.

Non si è osservata discoloration of the strands ottenuti dopo 60 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C .

ESEMPIO 5 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 1 non caricando in autoclave il TTD.

Dopo 8 ore di reazione si è ottenuto un lattice di concentrazione di 207 g/l di acqua.

Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 6 (confronto)

In un'autoclave smaltata di capacità 18 l munita di frangiflutti ed agitatore funzionante a 450 rpm sono stati caricati 5 l di acqua demineralizzata e 8 Kg di clorotrifluoroetilene (CTFE). Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 20°C corrispondente ad una pressione iniziale di 6 bar assoluti. Nell'autoclave è stato quindi alimentato in continuo con una portata di 6 ml/h per tutta la durata della polimerizzazione (9 ore) l'iniziatore radicalico sotto forma di una soluzione, mantenuta a -17°C, di tricloroacetilperossido (TCAP) in CFC-113 di titolo pari a 0,11 g TCAP/ml.

Il prodotto scaricato dall'autoclave è stato essiccato a 120°C per circa 16 ore. La quantità di prodotto secco ottenuto è stata di 550 g.

Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente e ad alte temperature, sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 7 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 6 tranne che nell'autoclave è stato alimentato in continuo con una portata di 22 ml/h per tutta la durata della polimerizzazione (9 ore) l'iniziatore radicalico sotto forma di una soluzione, mantenuta a -17°C, di tricloroacetilperossido (TCAP) in CFC-113 di titolo pari a 0,09 g TCAP/ml.

Il prodotto scaricato dall'autoclave è stato essiccato a 120°C per circa 16 ore. La quantità di prodotto secco ottenuto è stata di 940 g.

Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente e ad alte temperature, sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 8 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 6 tranne che nell'autoclave è stato alimentato in continuo con una portata di 32 ml/h per tutta la durata della polimerizzazione (9 ore) l'iniziatore radicalico sotto forma di una soluzione, mantenuta a -17°C, di tricloroacetilperossido (TCAP) in CFC-113 di titolo pari a 0,11 g TCAP/ml.

Il prodotto scaricato dall'autoclave è stato essiccato a 120°C per circa 16 ore. La quantità di prodotto secco ottenuto è stata di 1301 g.

Le caratteristiche del polimero ottenuto e le proprietà meccaniche a temperatura ambiente e ad alte temperature, sono

riportate in Tabella 1.

Il confronto dei copolimeri dell'invenzione con quelli dell'arte nota deve essere fatto a parità di MFI. Infatti come si può osservare in Tabella 1 considerando gli omopolimeri del CTFE (esempi di confronto 5-8), le proprietà meccaniche peggiorano notevolmente al crescere del MFI.

I copolimeri della presente invenzione hanno tutti carichi a rottura nettamente migliori rispetto agli omopolimeri del CTFE pur mantenendo un set complessivo delle altre proprietà meccaniche ottimale. Il copolimero dell'invenzione descritto nell'esempio 1 pur avendo un MFI più alto dell'omopolimero PCTFE dell'esempio 6 di confronto, ha un carico a rottura, a bassa ed alta temperatura, nettamente migliore.

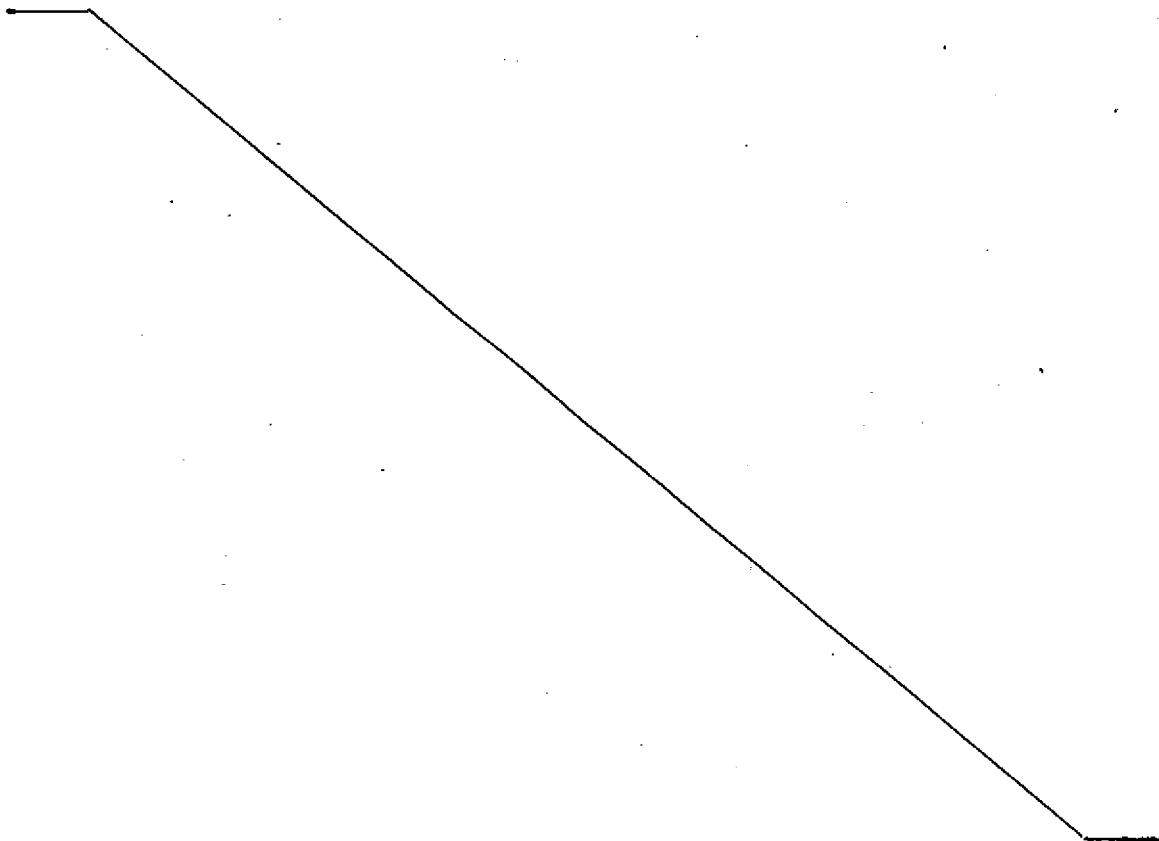


TABELLA 1

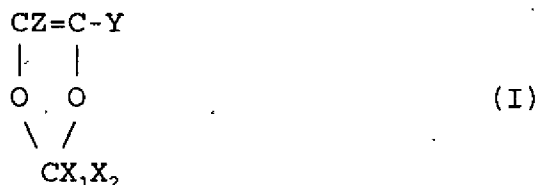
ESEMPIO	1	2	3	4	5 ^(*)	6 ^(*)	7 ^(*)	8 ^(*)
TTD (% moli)	0,4	0,2	1,8	0,3	--	--	--	--
MFI (g/10')	0,85	0,67	0,5	5,0	0,6	0,3	3,4	7,7
T _{2f} (°C)	202,7	206,4	173,6	204,2	213,0	213,2	213,4	213,3
T _{2x} (°C)	166,2	170,5	120,8	168,3	170,0	169,6	170,5	177,9
Proprietà meccaniche a 23°C								
Modulo elastico (MPa)	1221	1196	1162	1317	1224	1334	1550	1331
Carico a snervamento (MPa)	37,5	42,3	32,2	41	41,4	42,1	43,8	45,1
Deformazione a snervamento (%)	7,5	6,7	6	7	7	-	-	-
Carico a rottura (MPa)	42	39,6	37,8	39	33,7	34,3	29,2	24,8
Deformazione a rottura (%)	142	151	114	160	127	127	65,3	40
Proprietà meccaniche a 150°C								
Modulo elastico (MPa)	22	49,5	3,7	46	---	62	66	103
Carico a snervamento (MPa)	2,5	3,1	1	3	---	3,1	3	3,7
Deformazione a snervamento (%)	46	25	24	20	---	34	28	8
Carico a rottura (MPa)	7,9	3,8	8	2,9	---	3,7	2,7	2,6
Deformazione a rottura (%)	789	728	807	550	---	909	667	130
Proprietà meccaniche a 175°C								
Modulo elastico (MPa)	13,6	---	---	34,4	---	39,8	---	---
Carico a snervamento (MPa)	1,9	---	---	1,8	---	2,3	---	---
Deformazione a snervamento (%)	48	---	---	21	---	38	---	---
Carico a rottura (MPa)	3,4	---	---	1,6	---	2,3	---	---
Deformazione a rottura (%)	737	---	---	200	---	573	---	---

(*) confronto

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE), comprendenti:

(a) dallo 0,15 al 4% in moli di uno o più fluorodiossoli di formula generale:



dove:

X_1 , e X_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti fra -F o - CF_3 ;

Z è scelto tra -F, -H, -Cl;

Y è uguale a OR_f ed R_f è un pefluoroalchile avente da 1 a 5 atomi di carbonio, oppure $\text{Y} = \text{Z}$;

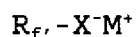
(b) CTFE, costituente la restante parte a 100% in moli.

2. Copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 1 in cui il componente (a) varia dallo 0,2 al 3% in moli.
3. Copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 2 in cui il componente (a) varia dallo 0,2 al 2% in moli.
4. Copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 1 in cui nel componente (a) X_1 , X_2 e Z sono -F; Y è uguale ad OR_f ed R_f è scelto fra - CF_3 , - C_2F_5 o - C_3F_7 .

5. Copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 1 in cui il componente (a) è 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossolo.
6. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 1 in cui i copolimeri sono preparati tramite copolimerizzazione dei corrispondenti monomeri, in sospensione in mezzo organico o in acqua oppure in emulsione acquosa in presenza di un opportuno iniziatore radicalico ad una temperatura compresa fra -20°C e 150°C ed una pressione compresa tra 1,5 e 80 bar.
7. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 6 in cui la temperatura varia tra 0°C e 100°C e la pressione tra 3 e 37 bar.
8. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 7 in cui la temperatura varia tra 10°C e 60°C e la pressione tra 4 e 26 bar.
9. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 6 in cui l'iniziatore è scelto fra quelli in grado di generare radicali attivi alla temperatura di (co)polimerizzazione prescelta.
10. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del

clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 6 in cui la copolimerizzazione viene condotta in emulsione in presenza di un tensioattivo.

11. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo la rivendicazione 10 in cui il tensioattivo è scelto fra tensioattivi fluorurati di formula generale



dove R_f è una catena (per)fluoroalchilica C_5-C_{14} oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica, X^- è $-COO^-$ o $-SO_3^-$, M^+ è scelto tra: H^+ , ione di un metallo alcalino.

12. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo le rivendicazioni 6-11 in cui il processo è realizzato in presenza di dispersioni, emulsioni o microemulsioni di perfluoropoliossialchileni o fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate.
13. Processo di preparazione di copolimeri termoplastici del clorotrifluoroetilene (CTFE) secondo le rivendicazioni 6-12 in cui il processo viene condotto utilizzando un foto iniziatore radicalico in presenza di radiazioni ultravioletto visibili.
14. Processo secondo le rivendicazioni 10-13 in cui il tensioattivo è un sale di Na^+ o K^+ , preferibilmente K^+ e l'iniziatore un sale inorganico di Na^+ o K^+ , preferibilmente

persolfato di potassio.

15. Uso dei copolimeri termoplastici secondo le rivendicazioni 1-5 per l'ottenimento di manufatti aventi migliorate proprietà meccaniche.
16. Manufatti ottenibili secondo la rivendicazione 15, preferibilmente films.

Milano, 9 LUG. 1999

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Alessandro Riva)

