

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 742**

51 Int. Cl.:

C08F 214/22 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2019** **PCT/EP2019/062552**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2019** **WO19219789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2019** **E 19723433 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2023** **EP 3794046**

54 Título: **Polímeros de VDF flexibles**

30 Prioridad:

17.05.2018 EP 18305616

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

06.07.2023

73 Titular/es:

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.
(100.0%)

Via Lombardia, 20
20021 Bollate (MI), IT

72 Inventor/es:

BRUSSEAU, SÉGOLÈNE y
ABUSLEME, JULIO A.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 945 742 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 de VDF flexibles

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a películas hechas de copolímeros de fluoruro de vinilideno que comprenden unidades recurrentes derivadas de monómeros (met)acrílicos hidrófilos y de monómeros de perfluoroalquilviniléter que tienen flexibilidad mejorada, a un procedimiento para su fabricación, y a su uso en aplicaciones en las que se requiere una flexibilidad sobresaliente.

Antecedentes de la técnica

Los fluoropolímeros son conocidos en la técnica por ser excelentes materiales usados en una variedad de aplicaciones y entornos debido a su resistencia química intrínseca y buenas propiedades mecánicas.

Los fluoropolímeros termoplásticos se pueden extruir o moldear en disolución para formar películas que se pueden usar, por ejemplo, en baterías de iones de litio como aglutinante para los electrodos y para el separador.

Ejemplos de tales materiales poliméricos fluorados son los homopolímeros de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y las resinas de copolímeros de fluoruro de vinilideno (VDF), tales como poli(fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno) (VDF-CTFE), poli(fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno) (VDF-TFE), poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (VDF-HFP), y poli(fluoruro de vinilideno-trifluoroetileno) (VDF-TrFE).

Los copolímeros VDF que comprenden unidades recurrentes derivadas de monómeros (met)acrílicos hidrófilos (por ejemplo, ácido acrílico) son bien conocidos en la técnica.

El documento EP2147029 (Solvay Specialty Polymers Italy SpA) 30/10/2008, describe copolímeros lineales de VDF que comprenden unidades recurrentes derivadas de monómeros (met)acrílicos hidrófilos distribuidos aleatoriamente a lo largo de toda la cadena principal del VDF, es decir, en los que las unidades recurrentes derivadas de los monómeros (met)acrílicos hidrófilos están cada una comprendida principalmente entre dos unidades recurrentes de monómeros de VDF; dichos copolímeros exhiben una estabilidad térmica mejorada en comparación con los copolímeros que tienen una distribución no uniforme de monómeros (met)acrílicos hidrófilos y monómeros de VDF.

Dichos copolímeros se han desarrollado con el objetivo de añadir a las propiedades mecánicas e inercia química de los homopolímeros de VDF una adhesión adecuada a metales, por ejemplo aluminio o cobre, o propiedades hidrófilas.

El documento EP3075799 (Solvay Specialty Polymers Italy SpA) 05/10/2016 describe un terpolímero de al menos 85 % en peso de VDF, 0,1 a 10 % en peso de un monómero fluorado diferente de VDF y que puede ser PMVE, y 0,2 a 3,0 % en peso de un monómero hidrófilo.

En algunas aplicaciones recientes, tales como en baterías flexibles, el fluoropolímero en forma de películas delgadas debe doblarse varias veces durante su vida útil en una estructura o dispositivo determinado.

Por lo tanto, se necesitan películas de fluoropolímero caracterizadas por una flexibilidad muy alta, al tiempo que mantienen las propiedades mecánicas y la resistencia química del propio fluoropolímero.

Los copolímeros fluorados que incluyen unidades recurrentes derivadas de monómeros olefínicos fluorados y unidades recurrentes derivadas de unidades de perfluoroalquilviniléter son conocidos en la técnica, estando asociada la presencia de dichas unidades de perfluoroalquilviniléter con la mejora de ciertas propiedades del material, en particular la estabilidad térmica.

Los fluoropolímeros procesables en estado fundido derivados de tetrafluoroetileno y perfluoroalquilviniléteres, que son comúnmente conocidos en la técnica por ser adecuados para fabricar artículos conformados tales como tuberías, comprenden típicamente de 1 % a 5 % en moles de unidades recurrentes derivadas de dichos perfluoroalquilviniléteres.

Sin embargo, la reactividad de los perfluoroalquilviniléteres es muy baja, y los copolímeros fluorados que incluyen unidades derivadas de monómeros olefínicos fluorados y unidades recurrentes derivadas de monómeros de PAVE se obtienen generalmente con tiempos de reacción muy largos, lo que es un grave inconveniente desde el punto de vista industrial.

El documento US 4.487.903 (Daikin Industries Ltd) 29/09/1982, se refiere a la preparación de copolímeros fluoroelastoméricos usando TFE y perfluoroviniléteres. La reactividad de los éteres vinílicos descritos es muy baja, y el polímero se obtiene con tiempos de reacción muy largos (en la parte experimental se describen 96 horas de polimerización).

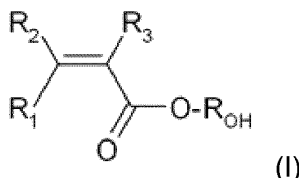
Un objetivo de la presente invención es proporcionar un polímero basado en VDF que comprende unidades recurrentes derivadas de monómeros (met)acrílicos hidrófilos y unidades recurrentes derivadas de monómeros de perfluoroalquilviniléter, que se puede fabricar en forma de película que tiene buena vida flexible, resistencia química y buena adherencia a los sustratos, y se obtiene mediante un procedimiento de polimerización que tiene una productividad mejorada.

Sumario de la invención

El solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente que cuando se combinan en un polímero basado en VDF unidades recurrentes derivadas tanto de un monómero (met)acrílico hidrófilo como de un éter alquilvinílico perfluorado en cantidades bien definidas, es ventajosamente posible mejorar significativamente los rendimientos del polímero basado en VDF, en particular en términos de flexibilidad, al tiempo que se mantienen las buenas propiedades mecánicas y químicas intrínsecas de los homopolímeros de VDF.

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es una película de un copolímero de fluoruro de vinilideno (VDF) [polímero (A)], que comprende:

- a) unidades recurrentes derivadas de fluoruro de vinilideno (VDF);
- b) unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero de perfluoroalquilviniléter (PAVE), en la que el monómero (PAVE) se selecciona del grupo que consiste en:
 - perfluoroalquilviniléteres que cumplen con la fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{f1}$, en la que R_{f1} es un grupo perfluoroalquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$; y
 - perfluorooxialquilviniléteres que cumplen con la fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{OF}}$, siendo R_{OF} un perfluorooxialquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, que comprende uno o más de un átomo de oxígeno etéreo; y siendo R_{OF} preferiblemente un grupo de fórmula $-\text{CF}_2\text{OR}_{f2}$ o $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OR}_{f2}$, siendo R_{f2} un perfluoroalquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$; y
- c) unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) de fórmula (I):



en la que cada uno de R_1 , R_2 , R_3 , iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de $\text{C}_1\text{-C}_3$, y R_{OH} es un hidrógeno o un resto hidrocarbonado de $\text{C}_1\text{-C}_5$ que comprende al menos un grupo hidroxilo,

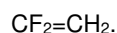
en la que la cantidad total de unidades recurrentes b) y c) es como máximo 15 % en moles, preferiblemente como máximo 7 % en moles, más preferiblemente como máximo 4 % en moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (A).

La presente invención también proporciona un método para la preparación de una película de polímero (A).

La película de polímero (A) se caracteriza por una vida de flexión mejorada.

Descripción de realizaciones

Por el término "unidad recurrente derivada de difluoruro de vinilideno" (también generalmente indicada como fluoruro de vinilideno, 1,1-difluoroetileno, VDF), se pretende denotar una unidad recurrente de fórmula (I):



Perfluoroalquilviniléteres preferidos que cumplen con la fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{f1}$ incluyen, en particular, aquellos en los que R_{f1} es el grupo alquilo perfluorado $-\text{CF}_3$ (perfluorometilviniléter (PMVE)), $-\text{C}_2\text{F}_5$ (perfluoroetilviniléter (PEVE)), $-\text{C}_3\text{F}_7$ (perfluoropropilviniléter (PPVE)), $-\text{C}_4\text{F}_9$, o grupo $-\text{C}_5\text{F}_{11}$.

Grupo perfluorooxialquilviniléter preferido que cumple con la fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{OF}}$ incluyen, en particular, aquellos en los que R_{OF} es un grupo perfluorooxialquilo de fórmula $-\text{CF}_2\text{OR}_{f2}$, siendo R_{f2} un grupo perfluoroalquilo de $\text{C}_1\text{-C}_3$, tal como $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ y $-\text{CF}_3$.

Las unidades recurrentes derivadas del monómero (PAVE) incluidas en el polímero (A) de la invención son más preferiblemente unidades recurrentes derivadas de perfluorometilviniléter (PMVE).

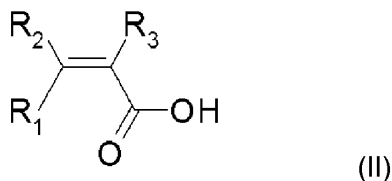
Se entiende que la expresión "al menos un monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo" significa que el polímero (A) puede comprender unidades recurrentes derivadas de uno o más de un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) como se describe anteriormente. En el resto del texto, las expresiones "monómero (met)acrílico hidrófilo (MA)" y "monómero (MA)" se entienden, para los fines de la presente invención, tanto en plural como en singular, es decir, que designan a la vez uno o más de un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA).

Ejemplos no limitativos de monómeros (met)acrílicos hidrófilos (MA) de fórmula (II) incluyen, en particular:

- ácido acrílico (AA)
- ácido (met)acrílico,
- (met)acrilato de hidroxietilo (HEA),
- acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA),
- (met)acrilato de hidroxietilhexilo,

y mezclas de los mismos.

El monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) cumple preferiblemente con la fórmula (II) a continuación:



en la que cada uno de R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de C₁-C₃,

Todavía más preferiblemente, el monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) es ácido acrílico (AA).

Los inventores han encontrado que se obtienen los mejores resultados cuando el polímero (A) es un copolímero semicristalino lineal.

El término "lineal" pretende indicar un copolímero hecho de secuencias sustancialmente lineales de unidades recurrentes de monómero (VDF), monómero (met)acrílico, y perfluoroalquilviniléter (PAVE); el polímero (A) se distingue así de los polímeros injertados y/o de tipo peine.

Se han obtenido buenos resultados cuando la cantidad total de unidades recurrentes b) y c) en el polímero (A) es como máximo 15 % en moles, preferiblemente como máximo 7 % en moles, más preferiblemente como máximo 4 % en moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (A).

En una realización preferida de la invención, en el polímero (A), las unidades recurrentes derivadas del monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) de fórmula (I) están comprendidas en una cantidad de 0,05 % a 2 % en moles, preferiblemente de 0,1 a 1,8 % en moles, más preferiblemente de 0,2 a 1,5 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (A).

Las unidades recurrentes derivadas de monómero (PAVE) están comprendidas preferiblemente en el polímero (A) en una cantidad de 0,05 a 10 % en moles, preferiblemente de 0,1 a 7 % en moles, más preferiblemente de 0,2 a 3,8 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (A).

En una realización más preferida de la invención, en el polímero (A), las unidades recurrentes derivadas del monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) de fórmula (I) están comprendidas en una cantidad de 0,2 a 1,5 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (A), las y unidades recurrentes derivadas del monómero (PAVE) están comprendidas en una cantidad de 0,2 a 3,8 % en moles con respecto a las moles totales de unidades recurrentes de polímero (A).

La determinación del porcentaje molar medio de monómero (MA), monómero (PAVE) y unidades recurrentes de VDF en el polímero (A) se puede realizar mediante cualquier método adecuado, prefiriéndose la RMN.

El polímero (A) puede comprender además unidades recurrentes derivadas de uno o más comonómeros fluorados (F) diferentes del perfluoroalquilviniléter como se define anteriormente.

Por la expresión "comonómero fluorado (F)", se pretende indicar aquí un comonómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un átomo de flúor.

Los ejemplos no limitativos de comonómeros fluorados (F) adecuados incluyen, en particular, los siguientes:

- (a) fluoro- y/o perfluoroolefinas de C_2-C_8 , tales como tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), pentafluoropropileno, y hexafluoroisobutileno;
- (b) monofluoroolefinas hidrogenadas de C_2-C_8 , tales como fluoruro de vinilideno (VDF), fluoruro de vinilo; 1,2-difluoroetileno, y trifluoroetileno;
- (c) perfluoroalquiletenos de fórmula $CH_2=CH-R_{f0}$, en la que R_{f0} es un grupo perfluoroalquilo de C_1-C_6 ;
- 1. (d) cloro- y/o bromo- y/o yodo-fluoroolefinas de C_2-C_6 , tal como clorotrifluoroetileno (CTFE).

Si están presentes uno o más comonómeros fluorados (F), el polímero (A) comprende normalmente de 0,1 a 10 % en moles, preferiblemente de 0,3 a 5 % en moles, más preferiblemente de 0,5 a 3 % en moles de unidades recurrentes derivadas de dicho comonómero fluorado (F).

No obstante, se prefieren las realizaciones en las que el polímero (A) está libre de dichos comonómeros (F) adicionales.

En una realización preferida de la invención, el monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) es un monómero (met)acrílico hidrófilo de fórmula (II), aún más preferiblemente es ácido acrílico (AA), y el monómero (PAVE) es PMVE, y el polímero (A) es un terpolímero de VDF-AA-PMVE.

En una realización preferida de la invención, la viscosidad intrínseca del polímero (A), medida en dimetilformamida a 25°C, está comprendida entre 0,20 l/g y 0,60 l/g, preferiblemente entre 0,25 l/g y 0,50 l/g, más preferiblemente entre 0,25 g/l y 0,35 g/l.

Preferiblemente, la viscosidad intrínseca del polímero (A), medida en dimetilformamida a 25°C, es de alrededor de 0,30 l/g.

Se han obtenido excelentes resultados usando un polímero (A) que consiste esencialmente en:

- de 0,2 a 1,5 % en moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A), de unidades recurrentes derivadas del monómero (MA),
- de 0,2 a 3,8 % en moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A), de unidades recurrentes derivadas del monómero (PAVE); y
- de 94,7% a 99,6% en peso, más preferiblemente de 96,0% a 98,3% en peso, de unidades recurrentes derivadas de VDF.

Se entiende que los extremos de la cadena, los defectos u otros restos de tipo impureza pueden estar comprendidos en el polímero (A) sin que esto perjudique sus propiedades.

El polímero (A) normalmente se puede obtener mediante polimerización en emulsión o polimerización en suspensión de un monómero de VDF, al menos un monómero (met)acrílico hidrogenado (MA), al menos un monómero (PAVE), y opcionalmente al menos un comonómero (F), según los procedimientos descritos, por ejemplo, en el documento WO 2007/006645 y en el documento WO 2007/006646.

La reacción de polimerización se lleva a cabo generalmente a temperaturas de entre 25 y 150°C, a una presión de hasta 130 bares.

El polímero (A) normalmente se proporciona en forma de polvo.

El procedimiento de la invención proporciona un polímero (A) en el que el monómero (MA) tiene una distribución sustancialmente aleatoria por toda la cadena principal del VDF del polímero (A).

Sorprendentemente, el solicitante descubrió que al combinar VDF con unidades recurrentes derivadas tanto de un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) como de un perfluoroalquilviniléter (PAVE), la productividad de la polimerización mejora significativamente, conduciendo al polímero (A) en un tiempo más corto.

- 5 Se sabe que un tiempo de polimerización más largo conduce a un reactor más sucio, al menos cuando se polimeriza en suspensión, lo cual es un aspecto importante cuando se lleva a cabo la industrialización.

10 Los datos proporcionados en los ejemplos demuestran que la introducción de unidades recurrentes derivadas del monómero (MA) y el monómero (PAVE), como se especifica anteriormente, permite la optimización de las propiedades de flexibilidad (vida de flexión) del polímero basado en VDF, al tiempo que mejora la productividad de la polimerización en comparación con la polimerización en la que no están presentes unidades recurrentes derivadas del monómero (PAVE).

- 15 Se pueden obtener películas flexibles de polímero (A) procesando el polímero (A), siendo dichas películas lo suficientemente flexibles para usarlas en aplicaciones en las que se requiere una notable flexibilidad, tal como en productos que experimentan flexión dinámica a bajas temperaturas.

20 Por lo tanto, la presente invención proporciona una película de polímero (A), caracterizándose dicha película por una vida de flexión mejorada.

Como se usa aquí, un producto "flexible", tal como una película flexible, es un objeto sólido no rígido que tiene una forma que se puede ajustar con una fuerza no mayor que la de la mano para producir el cambio de forma.

25 Convenientemente, la película de polímero (A) tiene un grosor comprendido entre 5 y 500 micrómetros.

La película de polímero (A) se puede preparar procesando el polímero (A) al verter una composición que comprende el polímero (A) sobre un soporte inerte, o moldeando por compresión el polímero (A) a una temperatura de al menos 200°C entre dos láminas de un soporte inerte.

- 30 Se ha encontrado que la presencia de monómeros (met)acrílicos hidrófilos derivados de unidades recurrentes y de monómeros de perfluoroalquilviniléter en el polímero (A) de la presente invención también está asociada con la mejora de la adherencia a metales de los copolímeros basados en VDF.

35 En una realización preferida, la película de polímero (A) se puede preparar mediante moldeo por compresión entre dos láminas de políimida a una temperatura de alrededor de 250°C.

La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo fin es meramente ilustrativo y no limitativo del alcance de la invención.

40 PARTE EXPERIMENTAL

Materias primas

45 Polímero (C1): polímero de VDF-AA (1,0% en moles) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,30 l/g en DMF a 25°C.

Polímero (A-1): polímero de VDF-AA (1,0% en moles)-PMVE (1,7% en moles) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,294 l/g en DMF a 25°C.

50 Polímero (A-2): polímero de VDF-AA (0,9% en moles)-PMVE (0,6% en moles) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,31 l/g en DMF a 25°C.

Agente iniciador: perpivalato de t-amilo en isododecano (una disolución al 75% en peso de perpivalato de t-amilo en isododecano), comercialmente disponible de Arkema.

55 Agente de suspensión (B): Alcotex AQ38, una disolución de 38 g/l de Alcotex 80 en agua: alcohol polivinílico de alto peso molecular hidrolizado al 80%, comercialmente disponible de SYNTHOMER.

Determinación de la viscosidad intrínseca del polímero (A)

60 La viscosidad intrínseca (η) [dl/g] se midió usando la siguiente ecuación en base al tiempo de goteo, a 25°C, de una disolución obtenida al disolver el polímero (A) en N,N-dimetilformamida a una concentración de aproximadamente 0,2 g/dl usando un viscosímetro Ubbelohde:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \Gamma \cdot \ln \eta_r}{(1 + \Gamma) \cdot c}$$

en la que c es la concentración de polímero [g/dl], η_r es la viscosidad relativa, es decir, la relación entre el tiempo de goteo de la disolución de muestra y el tiempo de goteo del disolvente, η_{sp} es la viscosidad específica, es decir, $\eta_r - 1$, y Γ es un factor experimental, que para el polímero (F) corresponde a 3.

Análisis de DSC

Los análisis de DSC se llevaron a cabo según la norma ASTM D 3418; el punto de fusión (T_{f2}) se determinó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

EJEMPLO 1: Procedimiento general para la preparación del polímero (A) y (C1):

En un reactor de 4 litros, equipado con un impulsor que funcionaba a una velocidad de 650 rpm, se introdujeron secuencialmente agua desmineralizada y 1,5 g/kg de Mni (inicial de monómeros añadidos en el reactor antes de la temperatura de punto de endurecimiento) de agente de suspensión. El reactor se purgó con una secuencia de vacío (30 mmHg), y se purgó de nitrógeno a 11°C. Después, se introdujeron 5,0 g de agente iniciador. A una velocidad de 880 rpm, se introdujeron el ácido acrílico (AA) y el perfluorometilviniléter (PMVE). Finalmente, el fluoruro de vinilideno (VDF) se introdujo en el reactor. Las cantidades de AA, PMVE y VDF en los polímeros (A) usados en la preparación del polímero (A) según la invención (y en el polímero comparativo (C1)) se indican en la Tabla 1. El reactor se calentó gradualmente hasta una temperatura de punto de endurecimiento de 55°C, y la presión se fijó en 120 bar. La presión se mantuvo constantemente igual a 120 bares alimentando durante la polimerización el ácido acrílico en disolución acuosa con una concentración de AA como se describe en la tabla B. Después de esta alimentación, no se introdujo más disolución acuosa, y la presión comenzó a disminuir. La polimerización se detuvo desgasificando el reactor hasta alcanzar la presión atmosférica. Se alcanzó una conversión de monómeros como se describe en la Tabla A. El polímero así obtenido se recuperó, se lavó con agua desmineralizada, y se secó a 65°C durante toda la noche.

Tabla 1

Polímeros	Agua g	VDF g	PMVE g	AA Inicial g	Alimentación de AA g ([AA] en agua g/kg agua)
(C1)	1997	1280	0	0,55	13,55 (14,9)
(A-1)	2055	1216	66	0,55	13,55 (15,8)
(A-2)	2030	1256	25	0,55	13,55 (15,3)

En la Tabla 2 se dan a conocer el tiempo y el rendimiento de las polimerizaciones, y las propiedades de los polímeros obtenidos.

Tabla 2

	Tiempo de polimerización, minutos *	Rendimiento %	η en DMF a 25°C l/g	Tf2 °C	Composición según RMN (% en moles)		
					VDF	PMVE	AA
(C1)	392	78	0,30	162,7	99,0	-	1,0
(A-1)	360	76	0,294	150	97,3	1,7	1,0
(A-2)	343	77	0,31	157,5	98,5	0,6	0,9

* Tiempo entre el arranque (Temperatura de polimerización (55°C) y el inicio de la desgasificación del reactor)

EJEMPLO 2: Procedimiento general para la preparación de películas El polímero se moldeó por compresión entre dos láminas de aluminio a una temperatura de 240°C para producir una película de alrededor de 300 micrómetros de grosor.

EJEMPLO 3: M.I.T. Medida de la vida de flexión del polímero (A)

Las películas de polímeros preparadas como se describe en el Ejemplo 1 se ensayaron en una máquina M.I.T (Folding Indurance Tester de Tinius Olsen, testing machine Co, Willow Grove, (PA)) a 23°C a una velocidad de 90 ciclos/min con un peso de 2 libras El ensayo se consideró finalizado cuando la muestra se rompió.

El valor de vida de flexión de MIT es un promedio de los valores obtenidos al evaluar al menos tres películas para cada polímero.

En la Tabla 3 se dan a conocer los datos de vida de flexión para los tres polímeros C1, A-1 y A-2.

Tabla 3

Película de polímero	Vida de flexión
	Nº ciclos hasta la rotura
(C1)	5349
(A-1)	21319
(A-2)	9419

5 Como se muestra en la Tabla 3, las películas fabricadas con el polímero (A), como se materializa notablemente por cualquiera de los polímeros (A-1) y (A-2), exhiben ventajosamente una mayor vida de flexión en comparación con el polímero comparativo (C1).

10 En vista de lo anterior, se ha encontrado que las películas del polímero (A) son particularmente adecuadas para uso en aplicaciones en las que se requiere una flexibilidad sobresaliente.

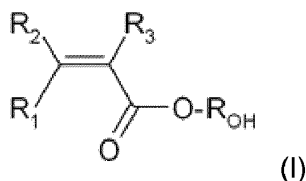
REIVINDICACIONES

1. Una película de un polímero de fluoruro de vinilideno (VDF) (A), que comprende:

- 5 a. unidades recurrentes derivadas de fluoruro de vinilideno (VDF);
b. unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero de perfluoroalquilviniléter (PAVE), en la que el monómero (PAVE) se selecciona del grupo que consiste en:

10 - perfluoroalquilviniléteres que cumplen con la fórmula $CF_2=CFOR_{f1}$ en la que R_{f1} es un grupo perfluoroalquilo de C_1-C_6 ; y
o perfluoroalquilviniléteres que cumplen con la fórmula $CF_2=CFOR_{OF}$, siendo R_{OF} un perfluoroalquilviniléter de C_1-C_{12} , que comprende uno o más de un átomo de oxígeno etéreo; y siendo R_{OF} preferiblemente un grupo de fórmula $-CF_2OR_{f2}$ o $-CF_2CF_2OR_{f2}$, siendo R_{f2} un perfluoroalquilo de C_1-C_6 ; y

- 15 c. unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) de fórmula (I):



20 en la que cada uno de R_1 , R_2 , R_3 , iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de C_1-C_3 , y R_{OH} es un hidrógeno o un resto hidrocarbonado de C_1-C_5 que comprende al menos un grupo hidroxilo,
en la que la cantidad total de unidades recurrentes b) y c) es como máximo 15 % en moles, preferiblemente como máximo 7 % en moles, más preferiblemente como máximo 4 % en moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (A).

25 2. La película de polímero (A) según la reivindicación 1, en la que al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) de fórmula (I) se selecciona del grupo que comprende ácido acrílico (AA), ácido (met)acrílico, (met)acrilato de hidroxietilo (HEA), acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA), (met)acrilato de hidroxietilhexilo, y mezclas de los mismos.

30 3. La película de polímero (A) según la reivindicación 1, en la que el perfluoroalquilviniléter (PAVE) se selecciona del grupo que comprende perfluorometilviniléter (PMVE), perfluoroetilviniléter (PEVE), y perfluoropropilviniléter (PPVE).

35 4. La película de polímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un terpolímero de VDF-AA-PMVE.

5. La película de polímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una viscosidad intrínseca, medida en dimetilformamida a 25°C, de alrededor de 0,30 l/g.

40 6. La película de polímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades recurrentes derivadas de monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) están comprendidas en una cantidad de 0,05 % a 2 % en moles, preferiblemente de 0,1 a 1,2 % por moles, más preferiblemente de 0,2 a 1,5 % por moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A).

45 7. La película de polímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades recurrentes derivadas de monómero (PAVE) están comprendidas en el polímero (A) en una cantidad de 0,2 a 10 % en moles, preferiblemente de 0,3 a 7 % en moles, más preferiblemente de 0,2 a 3,8 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A).

50 8. La película de polímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades recurrentes derivadas del monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) están comprendidas en una cantidad de 0,2 a 1,5 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A), y el monómero (PAVE) está comprendido en una cantidad de 0,2 a 3,8 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A).

55 9. La película de polímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que consiste esencialmente en:

- de 0,2 a 1,5 % en moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A), de unidades recurrentes derivadas de monómero (MA),
- de 0,2 a 3,8 % en moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (A), de unidades recurrentes derivadas de monómero (PAVE); y

- de 94,7% a 99,6% en peso, más preferiblemente de 96,0% a 98,3% en peso de unidades recurrentes derivadas de VDF.

5 10. La película de polímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un grosor de 5 a 500 micrómetros.

11. Un procedimiento para la preparación de la película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho procedimiento moldear una composición que comprende polímero (A).

10 12. El procedimiento de la reivindicación 11, comprendiendo dicho procedimiento moldear el polímero por compresión (A) a una temperatura de al menos 200°C entre dos láminas de un soporte inerte.