



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 005 317 T2** 2009.03.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 741 729 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 14/18** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 005 317.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 106 219.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.07.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.01.2007**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.03.2009**

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**Apostolo, Marco, 28043, BELLINZAGO, IT;
Kapeliouchko, Valeri, 15100, ALESSANDRIA, IT;
Galia, Alessandro, 90146, PALERMO, IT;
Scialdone, Onofrio, 90144, PALERMO, IT; Filardo,
Giuseppe, 90144, PALERMO, IT**

(54) Bezeichnung: **Polymerisationsverfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Fluorpolymeren in Kohlendioxid, die daraus hergestellten Polymerprodukte und Gegenstände daraus.

[0002] Seit der Veröffentlichung des bahnbrechenden Aufsatzes von DeSimone von der University of North Carolina, in dem die homogene radikalische Polymerisation von Fluoracylmonomeren beschrieben wird [J. M. DeSimone et al., Science, 1992, 257, 945], ist die Synthese von Polymeren in überkritischem Kohlendioxid Gegenstand erheblicher Forschungsanstrengungen gewesen.

[0003] Die mit der Verwendung einer derartigen Reaktionsmedium verbundenen potentiellen Vorteile können wie folgt kurz zusammengefaßt werden:

- leichtere Abtrennung des Lösungsmittels vom Polymer;
- schnellere Kinetik diffusionskontrollierter Polymerisationsschritte;
- bessere Steuerung der Produktqualität, da dieses komprimierbare Lösungsmittel als inert gegenüber Kettenübertragungsreaktionen erachtet werden kann.

[0004] Im gegenwärtigen Stand der Technik wird die Klasse von makromolekularen Materialien, bei deren Synthese sich aus der Verwendung von dichten Reaktionsmedien auf Basis von CO₂ erhebliche Produkt-, Verfahrens- und Sicherheitsvorteile ergeben können, durch fluoridierte Polymere gebildet.

[0005] Zu den traditionellen Routen zur Synthese von Fluorpolymeren gehört im allgemeinen die heterogene Polymerisation (Emulsion oder Suspension) unter Verwendung einer wäßrigen oder organischen kontinuierlichen Phase. In letzter Zeit haben sich jedoch Umweltbedenken hinsichtlich der potentiellen Effekte der am Ende traditioneller Polymerisationsverfahren in der Regel ausgeschleusten Polymerisationsabfalllösungen ergeben. Insbesondere hat die Schwierigkeit der Entfernung von verbliebenen organischen Monomeren, Tensiden und anderen Materialien aus dem Polymerisationsmediumsastrag die Industrie zur Untersuchung umweltverträglicherer Alternativen veranlaßt. So werden beispielsweise in den US-Patentschriften 5,312,882 und 5,382,623 von DeSimone et al. Methoden zur Herstellung von wasserunlöslichen Polymeren durch Durchführung von heterogenen Polymerisationsreaktionen in einer Kohlendioxid umfassenden kontinuierlichen Phase vorgeschlagen.

[0006] Bekanntlich werden in einem beliebigen Polymerisationsmedium durchgeführte heterogene Polymerisationen durch Zugabe von Tensiden, die das Monomer und/oder die wachsenden Polymerteilchen im Polymerisationsmedium stabilisieren und dadurch Teilchenkoagulation im heterogenen System verhindern, verbessert. In den US-Patentschriften 5,312,882 und 5,382,623 von DeSimone et al. wird eine Reihe von Tensiden beschrieben, die zur Verwendung zur Stabilisierung von heterogenen Polymerisationen in Kohlendioxid geeignet sind. Diese Tenside sind amphiphil, da sie ein in der kontinuierlichen Kohlendioxidphase lösliches Segment und ein in der kontinuierlichen Kohlendioxidphase unlösliches Segment aufweisen. Für jedes in dem heterogenen Polymerisationssystem zu polymerisierende Monomer ist ein neues Tensid zur Optimierung der Effizienz des Tensids im Polymerisationssystem konzipiert worden.

[0007] Die Rolle des Tensids sollte in der Verhinderung der Koaleszenz von Polymerteilchen nach ihrer Ausfällung, die zur Bildung eines Polymerlatex mit großer Grenzfläche führt, bestehen.

[0008] Trotzdem waren für die Polymerisation von fluoridierten Monomeren vorgeschlagene Tenside bisher nicht in der Lage, eine derartige Koaleszenz zu verhindern.

[0009] Daher besteht in der Technik umweltverträglicher Polymerisationssysteme nach wie vor Bedarf an Verbindungen, die zur Stabilisierung derartiger Polymerisationssysteme befähigt sind.

[0010] Die obige Verbesserung sollte Dank der besseren Dispersion von Radikalen in den Polymerteilchen zu einer besseren Steuerung der Morphologie des Polymers, verringertem Fouling des Reaktors und höherer Produktivität führen.

[0011] Als ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung daher ein Polymerisationsverfahren bereit, bei dem man mindestens ein fluoridiertes Monomer in Gegenwart eines Radikalinitiators und eines Tensids in einem Kohlendioxid umfassenden Polymerisationsmedium zu einem Polymerprodukt polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Tensid um einen funktionellen (Per)fluoropolyether handelt.

[0012] Es wurde überraschenderweise beobachtet, daß die Polymerisation vorteilhafterweise ohne Fouling oder Ablagerungsbildung an den Reaktorwänden verläuft und das Produkt in Form eines trockenen Pulvers mit verbesserter Morphologie (Prozentanteil an organisierten Strukturen, d. h. an Teilchen regelmäßiger Form) erhalten wird.

[0013] Vorteilhafterweise ergibt die Polymerisation des fluorierten Monomers in dem Polymerisationsmedium eine heterogene Reaktionsmischung, die das Polymerprodukt in dem Polymerisationsmedium umfaßt.

[0014] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt der Begriff "Polymer" Oligomere und Polymere mit einem Molekulargewicht von 10^2 bis 10^8 sowie Homopolymere und Copolymere je nach der Zahl der eingesetzten Monomere.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "heterogene Reaktionsmischung" auf eine Reaktionsmischung mit mindestens zwei Phasen. Eine Phase wird als "kontinuierliche Phase", die ein Fluid umfaßt, bezeichnet, und die andere wird als "dispergierte Phase", die das Polymerprodukt umfaßt, bezeichnet.

[0016] Der Begriff "heterogene Reaktionsmischung" soll das Produkt von sowohl Dispersionspolymerisationen, bei denen die Polymerisation homogen beginnt, und Emulsionspolymerisationen, bei denen die Polymerisation heterogen beginnt und der Polymerisationsinitiator vorzugsweise in der kontinuierlichen Phase solubilisiert ist, umfassen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung in einer Phase gegenüber einer anderen "bevorzugt solubilisiert", wenn sie in dieser Phase besser löslich ist.

[0017] Das erfindungsgemäße Polymerisationsmedium ist in der Regel anfangs homogen, d. h. es handelt sich um ein Medium, in dem das fluorierte Monomer bzw. die fluorierten Monomere, der Initiator und der funktionelle (Per)fluorpolyether solubilisiert sind, und wird in der Regel mit fortschreitender Polymerisation und Bildung des Polymers heterogen. Das neu gebildete Polymer bildet vorteilhafterweise die dispergierte Phase der Reaktion. Das Polymer wird durch die Gegenwart des funktionellen (Per)fluorpolyethers, der die Oberflächenspannung zwischen den Phasen verringert, in der dispergierten Phase beträchtlich stabilisiert.

[0018] Die vorliegende Erfindung wird somit vorzugsweise durch Dispersionspolymerisation durchgeführt. Eine Dispersionspolymerisation beginnt als einphasiges, homogenes System, wobei sowohl das Monomer als auch der Initiator in dem Polymerisationsmedium löslich sind, das resultierende Polymer hingegen nicht. Eine allgemeine Beschreibung von Dispersionspolymerisationen findet sich in Barrett, K. E. J., Dispersion Polymerisation in Organic Media; Wiley: London, 1975 und Napper, D. H., Polymer Stabilization of Kolloidal Dispersions; Academic Press: London, 1983.

[0019] Daher wird das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren vorzugsweise homogen initiiert, und die resultierende Polymerphase trennt sich vorzugsweise in Primärteilchen auf. Diese Primärteilchen werden vorteilhafterweise durch in dem System vorliegenden funktionellen (Per)fluorpolyether, der vorteilhafterweise die Ausflockung und Aggregation von Teilchen verhindert, stabilisiert. Durch Dispersionspolymerisation hergestellte Polymerkolloide werden in der Regel durch einen "sterischen" Mechanismus stabilisiert, während bei der kolloidalen Stabilisierung in wäßrigen Umgebungen ein elektrostatischer Mechanismus üblich ist. Die sterische Stabilisierung einer kolloidalen Dispersion rührt in der Regel von dem Tensid bzw. den Tensiden her, die an der Oberfläche der dispergierten Phase absorbiert werden.

[0020] Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wirkt der als Tensid verwendete funktionelle (Per)fluorpolyether vorteilhafterweise als amphiphiles Molekül mit einem Verankerungssegment, das entweder durch physikalische oder chemische Adsorption an das Teilchen bindet, und Stabilisierungsgruppierungen, die in der kontinuierlichen Phase löslich sind.

[0021] Unter dem Begriff "fluoriertes Monomer" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein ethylenisch ungesättigtes Monomer mit mindestens einem Fluoratom zu verstehen.

[0022] Das fluorierte Monomer kann ferner ein oder mehrere andere Halogenatome (Cl, Br, I) enthalten. Sollte das fluorierte Monomer von Wasserstoffatomen frei sein, so wird es als Per(halogen)fluoromonomer bezeichnet. Sollte das fluorierte Monomer mindestens ein Wasserstoffatom enthalten, wird es als wasserstoffhaltiges fluoriertes Monomer bezeichnet.

[0023] Geeignete fluorierte Monomere werden insbesondere ausgewählt unter:

- C₂-C₈-Perfluorolefinen, wie Tetrafluorethylen (TFE) und Hexafluorpropen (HFP);
- hydrierten C₂-C₈-Fluorolefinen, wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, 1,2-Difluorethylen und Trifluorethylen;
- C₂-C₈-Perhalogenfluormonomeren, wie Chlortrifluorethylen;
- Perfluoralkylethylenen der Formel CH₂ = CH-R_{f0}, worin R_{f0} für C₁-C₆-Perfluoralkyl steht;
- Chlor- und/oder Brom- und/oder Iod-C₂-C₆-fluorolefinen, wie Chlortrifluorethylen;
- (Per)fluoralkylvinylethern der Formel CF₂ = CFOR_{f1}, worin R_{f1} für C₁-C₆-Fluor- oder -Perfluoralkyl, z. B. CF₃, C₂F₅, C₃F₇, steht;
- CF₂ = CFOX₀-(Per)fluoroxyalkylvinylethern, worin X₀ für C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder C₁-C₁₂-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, wie Perfluor-2-propoxypropyl, steht;
- (Per)fluoralkylvinylethern der Formel CF₂ = CFOCF₂OR_{f2}, worin R_{f2} für C₁-C₆-Fluor- oder -Perfluoralkyl, z. B. CF₃, C₂F₅, C₃F₇, oder C₁-C₆-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, wie -C₂F₅-O-CF₃, steht;
- funktionellen (Per)fluoroxyalkylvinylethern der Formel CF₂ = CFOY₀, worin Y₀ für C₁-C₁₂-Alkyl oder -(Per)fluoralkyl, C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder C₁-C₁₂-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen steht und eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe in ihrer Säure-, Säurehalogenid- oder Salzform enthält;
- Fluordioxolen, insbesondere Perfluordioxolen,
- und Mischungen davon.

[0024] Bevorzugte fluorierte Monomere werden aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluorethylen (TFE), Vinylidenfluorid (VDF), Chlortrifluorethylen (CTFE) und Mischungen davon ausgewählt.

[0025] Die fluorierten Monomere können im erfindungsgemäßen Verfahren in Kombination mit einem oder mehreren Comonomeren, die mit dem fluorierten Monomer copolymerisieren können, verwendet werden.

[0026] Das Comonomer kann entweder hydriert (d. h. frei von Fluoratomen) oder fluoriert sein, d. h. mindestens ein Fluoratom enthalten).

[0027] Nichteinschränkende Beispiele für geeignete hydrierte Comonomere sind insbesondere Ethylen, Propylen, Vinylmonomere, wie Vinylacetat, Acrylmonomere, wie Methylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure und Hydroxyethylacrylat, sowie Styrolmonomere, wie Styrol und p-Methylstyrol.

[0028] Geeignete fluorierte Comonomere werden insbesondere unter den fluorierten Monomeren gemäß obiger Beschreibung ausgewählt.

[0029] Außerdem können auch Comonomere mitverwendet werden, die Vernetzung und Verzweigung bereitstellen, wie Divinylbenzol, Di- und Triacrylate und Acrylsäure.

[0030] Das fluorierte Monomer liegt in der Regel in der Menge von 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisationsmediums vor.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut zur Herstellung der folgenden Polymere:

- TFE-Homopolymer und Copolymere davon;
- aus der Schmelze verarbeitbare Fluorpolymere mit von TFE und mindestens einem unter PFA (Perfluorpropylvinylether), PMVE (Perfluormethylvinylether), HFP und Ethylen ausgewählten Comonomer abgeleiteten Wiederholungseinheiten;
- VDF-Homopolymer und Copolymere davon;
- CTFE-Homopolymer und Copolymere davon;
- Fluorelastomere auf Basis von VDF/HFP, VDF/TFE/HFP, VDF/TFE/PMVE, VDF/TFE/HFP/PMVE, TFE/PMVE;
- amorphe perfluorierte Copolymere mit cyclischen perfluorierten Einheiten, wie beispielsweise die in US 2002/0177667 beschriebenen;
- funktionalisierte Fluorpolymere mit von fluorierten Monomereinheiten mit einer Sulfonylgruppe-SO₂F abgeleiteten Wiederholungseinheiten, wie beispielsweise die in US 6,576,100 und US 6,025,092 beschriebenen.

[0032] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff funktioneller (Per)fluorpolyether ein Polymer mit Wiederholungseinheiten (R1) und mindestens einer ein anderes Heteroatom als Fluor enthaltenden funktionellen Gruppe, wobei die Wiederholungseinheiten mindestens eine Etherbindung in der Hauptkette und mindestens ein Fluoratom enthalten (Fluorpolyoxyalkenkette), zu verstehen.

[0033] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des funktionellen (Per)fluorpolyethers beträgt im allgemeinen mindestens 400, vorzugsweise mindestens 600.

[0034] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des funktionellen (Per)fluorpolyethers beträgt im allgemeinen höchstens 100 000, vorzugsweise höchstens 20 000.

[0035] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht wird gemäß standardmäßigen GPC-Techniken gemessen.

[0036] Mit funktionellem (Per)fluorpolyether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 400 und 100 000 sind gute Ergebnisse erhalten worden.

[0037] Mit funktionellem (Per)fluorpolyether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 2 500 sind hervorragende Ergebnisse erhalten worden.

[0038] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat der Begriff "funktionelle Gruppe" die allgemeine Bedeutung wie in der organischen Chemie und umfaßt Atome oder Kombinationen von Atomen, die an das Kohlenstoffgerüst der Fluorpolyoxyalkenkette gebunden sind, was dem (Per)fluorpolyether spezifische Reaktivität und spezifische chemische Eigenschaften verleiht.

[0039] Vorzugsweise werden die Wiederholungseinheiten R1 des funktionellen (Per)fluorpolyethers aus der Gruppe bestehend aus:

- (I) -CFX-O-, worin X für -F oder -CF₃ steht und
- (II) -CF₂-CFX-O-, worin X für -F oder -CF₃ steht und
- (III) -CF₂-CF₂-CF₂-O- und
- (IV) -CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-O- und
- (V) -(CF₂)_j-CFZ-O-, worin j für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und Z für eine Fluorpolyoxyalkenkette mit 1 bis 20 unter den obigen Klassen (I) bis (IV) ausgewählten Wiederholungseinheiten steht und Mischungen davon auswählt.

[0040] Sollte der funktionelle (Per)fluorpolyether Wiederholungseinheiten R1 verschiedener Typen enthalten, so sind die Wiederholungseinheiten vorteilhafterweise statistisch entlang der Fluorpolyoxyalkenkette verteilt.

[0041] Vorzugsweise handelt es sich bei dem funktionellen (Per)fluorpolyether um eine Verbindung der nachstehenden Formel (I):



worin:

- X jeweils unabhängig voneinander für F oder CF₃ steht;
- p und p' gleich oder verschieden sind und für ganze Zahlen von 0 bis 3 steht;
- R_f für eine Fluorpolyoxyalkenkette mit Wiederholungseinheiten R⁰ steht, wobei die Wiederholungseinheiten aus der Gruppe bestehend aus:
 - (i) -CFXO-, worin X für F oder CF₃ steht,
 - (ii) -CF₂CFXO-, worin X für F oder CF₃ steht,
 - (iii) -CF₂CF₂CF₂O-,
 - (iv) -CF₂CF₂CF₂CF₂O-,
 - (v) -(CF₂)_j-CFZ-O-, worin j für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und Z für eine Gruppe der allgemeinen Formel -OR_fT₃ steht, worin R_f für eine Fluorpolyoxyalkenkette mit einer Zahl von Wiederholungseinheiten von 0 bis 10 steht, wobei die Wiederholungseinheiten unter den folgenden ausgewählt sind: -CFXO-, -CF₂CFXO-, -CF₂CF₂CF₂O-, -CF₂CF₂CF₂CF₂O-, wobei X jeweils unabhängig voneinander für F oder CF₃ steht und T₃ für eine C₁-C₃-Perfluoralkylgruppe steht, und Mischungen davon ausgewählt sind;
- mindestens eine der Gruppen T₁ und T₂, die gleich oder voneinander verschieden sein können, für eine funktionelle Gruppe mit einem unter O, S, N, P und Mischungen davon ausgewählten Heteroatom steht; wobei die verbleibende Gruppe T₁ oder T₂, sofern vorhanden, unter H, Halogenatomen und einer C₁-C₃₀-Endgruppe ausgewählt ist.

[0042] Geeignete Beispiele für T₁- und T₂-Gruppen mit mindestens einem unter O-, S-, N-, P-Heteroatomen ausgewählten Heteroatom sind diejenigen der Formel (II) -A_q-E (II), worin:

A für eine C₁-C₂₀-Verknüpfungsgruppe steht; q für 0 oder 1 steht; E für eine ionisierbare Gruppe mit mindestens

einem unter O, S, N, P und Mischungen davon ausgewählten Heteroatom steht.

[0043] Die zweiwertige C₁-C₂₀-Verknüpfungsgruppe A wird vorzugsweise aus den folgenden Klassen ausgewählt:

- 1) lineare substituierte oder unsubstituierte C₁-C₂₀-Alkylkette, gegebenenfalls mit Heteroatomen in der Alkylkette; vorzugsweise lineare aliphatische Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_m-$, wobei m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 20 steht;
- 2) (alkylen)cycloaliphatische C₁-C₂₀-Gruppen oder (alkylen)aromatische C₁-C₂₀-Gruppen, gegebenenfalls mit Heteroatomen in der Alkylkette oder im Ring;
- 3) lineare oder verzweigte Polyalkylenoxyketten, insbesondere mit aus: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$ ausgewählten Wiederholungseinheiten;
- 4) der Carbonylgruppe $-\text{C}(\text{O})-$;

und Mischungen davon.

[0044] Nichteinschränkende Beispiele für ionisierbare Gruppen E sind insbesondere $-\text{OPO}(\text{OH})_2$, $-\text{NR}''_4\text{X}''$, wobei X'' für Hydroxyl oder ein Halogenatom steht und die Gruppe R'' jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe steht, $-\text{SO}_3\text{X}'$ und/oder $-\text{COO}\text{X}'$, worin X' für ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Ammoniumsalz der Formel NR''_4 , wobei die R''-Gruppe jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe steht und w zur Erfüllung der Neutralität für 1 oder 2 steht.

[0045] Geeignete Beispiele für nichtfunktionelle Gruppen T₁ oder T₂ ohne O-, S-, N-, P-Heteroatome sind insbesondere -H, -F, -Cl, -CF₃, -C₂F₅, -CF₂Cl, -CF₂CF₂Cl.

[0046] Besonders bevorzugt werden die für die Erfindung geeigneten funktionellen (Per)fluorpolyether aus der Gruppe bestehend aus:

- (a) $[\text{X}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}_2\text{COO}^-]_m\text{M}$, wobei X für ein Halogen, vorzugsweise Cl oder F, steht, M für ein einwertiges Kation wie H⁺, Na⁺, Li⁺, K⁺, NH₄⁺ steht und n für eine ganze Zahl im Bereich zwischen 2 und 10, vorzugsweise zwischen 2 und 6, steht;
- (b) $[\text{X}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}_2\text{COO}^-]_2\text{M}''$, wobei X für ein Halogen, vorzugsweise Cl oder F, steht, M'' für ein zweiwertiges Kation wie Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺ steht und n für eine ganze Zahl im Bereich zwischen 2 und 10, vorzugsweise zwischen 2 und 6, steht;
- (c) $(\text{HO})_2\text{OPO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m'}(\text{CF}_2\text{O})_{n'}-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OPO}-(\text{OH})_2$, wobei m' und n' für ganze Zahlen stehen, wobei das Verhältnis m'/n' im allgemeinen im Bereich zwischen 0,1 und 10 und vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 liegt und die Summe m' + n' im Bereich zwischen 2 und 10 und vorzugsweise zwischen 2 und 6 liegt.

[0047] Gute Ergebnisse sind mit (Per)fluorpolyethern der obigen Formel (a) worin M = NH₄⁺, und (b), worin M'' = Ca, erhalten worden.

[0048] Die erfindungsgemäßen funktionellen (Per)fluorpolyether können insbesondere durch photoinitierte oxidative Polymerisation (Photooxidationsreaktion) von Per(halogen)fluorpolymeren hergestellt werden, wie in der US-PS 3,665,041 beschrieben. (Per)fluorpolyetherstrukturen sind in der Regel durch Kombination von Hexafluorpropylen und/oder Tetrafluorethylen mit Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen, im allgemeinen unter -40°C, unter UV-Strahlung bei einer Wellenlänge (λ) von weniger als 3 000 Å erhältlich. Die nachfolgende Umwandlung von Endgruppen, wie in den US-Patentschriften 3,847,978 und 3,810,874 beschrieben, wird insbesondere an Rohprodukten aus der Photooxidationsreaktion durchgeführt.

[0049] Die funktionellen (Per)fluorpolyether der Typen (a), (b) und (c), wie oben beschrieben, sind insbesondere von Solvay Solexis S. p. A. als FLUOROLINK[®] erhältlich.

[0050] Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Verwendung von funktionellen (Per)fluorpolyethern als Tensid vorteilhafterweise die Polymerisation des fluorierten Monomers bzw. der fluorierten Monomere in einem CO₂ umfassenden Medium ohne erhebliches Fouling der Reaktorwände ermöglicht. Die Vermeidung von Fouling stellt einen großen Vorteil dar, da es die Abschaltung von Druckbehältern aufgrund von Reinigung und Instandhaltung verringert und die Betriebszeiten verlängert.

[0051] Außerdem besitzt das in einem das fluorierte Monomer bzw. die fluorierten Monomere enthaltenden CO₂ umfassenden Medium erhaltene Polymerprodukt von fluoriertem Monomer bzw. fluorierten Monomeren

vorteilhafterweise eine verbesserte Morphologie: der Anteil an Teilchen mit regelmäßiger Form wird erheblich erhöht, so daß sie leichter gehandhabt werden können. So sind kugelförmige Polymerteilchen erhalten worden, während die schwammartige Polymerfraktion weitgehend verringert oder sogar unterdrückt wurde.

[0052] Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Radikalinitiatoren sind Verbindungen, die zur Initiierung und/oder Beschleunigung der Polymerisation befähigt sind.

[0053] Der Initiator wird vorteilhafterweise in einer Konzentration im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisationsmedium, eingearbeitet.

[0054] Der Fachmann wird mit einer Reihe von Initiatoren vertraut sein, die in dem Polymerisationsmedium löslich sind. Organische Radikalinitiatoren sind bevorzugt; hierzu gehören u. a. die folgenden: Acetylcyclohexansulfonylperoxid; Diacetylperoxydicarbonat; Dialkylperoxydicarbonate, wie Diethylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat; tert-Butylperneodecanoat; 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril); tert-Butylperpivalat; Dioctanoylperoxid; Dilauroylperoxid; 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril); tert-Butylazo-2-cyanobutan; Dibenzoylperoxid; tert-Butylper-2-ethylhexanoat; tert-Butylpermaleat; 2,2'-Azobis(isobutyronitril); Bis(tert-butylperoxy)cyclohexan; tert-Butylperoxyisopropylcarbonat; tert-Butylperacetat; 2,2'-Bis(tert-butylperoxy)butan; Dicumylperoxid; Di-tert-amylperoxid; Di-tert-butylperoxid; p-Methanhydroperoxid; Pinanhydroperoxid; Cumolhydroperoxid und tert-Butylhydroperoxid. Andere geeignete Initiatorsen sind u. a. halogenierte Radikalinitiatoren, wie auf Chlorkohlenstoffen und Fluorkohlenstoffen basierende Acylperoxide, wie Trichloracetylperoxid, Bis(perfluor-2-propoxypropionyl)peroxid, $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}]_2$, Perfluorpropionylperoxide, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_2$, $\{(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_m-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}\}_2$ mit $m = 0-8$, $[\text{ClCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COO}]_2$ und $[\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COO}]_2$ mit $n = 0-8$; Perfluoralkylazoverbindungen, wie Perfluorazoisopropan, $[(\text{CF}_3)_2\text{CFN} =]_2$, $\text{R}^\square\text{N} = \text{NR}^\square$, wobei R^\square für eine lineare oder verzweigte Perfluorkohlenstoffgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen steht; stabile oder gehinderte Perfluoralkanradikale wie Hexafluorpropylentriemer-Radikal, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{C}^\bullet$ -Radikal und Perfluoralkane.

[0055] Redoxsysteme mit mindestens zwei ein Redoxpaar bildenden Komponenten, wie Dimethylanilin-Benzoylperoxid, Diethylanilin-Benzoylperoxid und Diphenylamin-Benzoylperoxid, können ebenfalls zur Initiierung der Polymerisation verwendet werden.

[0056] Sollte das fluorierte Monomer TFE umfassen, so kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Polymerisationsinitiator insbesondere ein Redoxpolymerisationsinitiator mit einer Kombination aus einem Halogensäuresalz und einem Sulfit gemäß US-PS 6,822,060 oder eine Ce(IV)-Salz/Oxalsäure-Kombination gemäß US-PS 4,654,406 oder eine Kombination aus Dibernsteinsäureperoxid (DSAP) und Ammoniumsulfit (AMS) gemäß US 4,766,188 verwendet werden.

[0057] Das oben erwähnte Halogensäuresalz wird durch die allgemeine Formel YXO_3 wiedergegeben, worin X für ein Chloratom, ein Bromatom oder ein Iodatom steht und Y für ein Wasserstoffatom, Ammonium, ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall steht. Das oben erwähnte Sulfit wird durch die allgemeinen Formeln Z_2SO_3 , worin Z für Ammonium oder ein Alkalimetall steht, oder $\text{Z}''\text{SO}_3$, worin Z'' für ein Erdalkalimetall steht, wiedergegeben. Unter derartigen Redoxradikalinitiatoren für TFE ist ein Redoxpolymerisationsinitiator mit einer Kombination aus einem Bromat und einem Sulfit bevorzugt und ein Redoxpolymerisationsinitiator mit einer Kombination aus Kaliumbromat und Ammoniumsulfit ganz besonders bevorzugt.

[0058] Bei Verwendung der Redoxpolymerisationsinitiatoren können beide Komponenten gleichzeitig oder nacheinander in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Vorzugsweise legt man eine Komponente im Reaktionsgefäß vor und gibt die andere dann während der Polymerisation absatzweise oder kontinuierlich zu.

[0059] Sollte das fluorierte Monomer Vinylidenfluorid umfassen, so sind die bevorzugten Initiatoren Dialkylperoxydicarbonate gemäß obiger Beschreibung; hervorragende Ergebnisse sind mit Diethylperoxydicarbonat erhalten worden.

[0060] Die Polymerisation kann auch in Gegenwart von Kettenreglern oder anderen Polymerisationsadditiven, wie Suspendiermitteln und Antifoulingmitteln, durchgeführt werden.

[0061] Bei Verwendung eines Kettenreglers wird dieser in den üblichen Mengen eingesetzt. Genauer gesagt werden die Kettenregler im allgemeinen in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte fluorierte Monomer bzw. die eingesetzten fluorierten Monomere, verwendet. Der Kettenregler kann voll-

ständig zu Beginn der Polymerisation oder auch portionsweise oder kontinuierlich während der Polymerisation eingesetzt werden.

[0062] Das erfindungsgemäße Polymerisationsmedium umfaßt Kohlendioxid. Das Kohlendioxid kann in flüssiger Phase, Dampfphase oder überkritischer Phase eingesetzt werden.

[0063] Vorzugsweise liegt das Kohlendioxid in flüssiger oder überkritischer Phase vor. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "überkritisch", daß ein Fluidmedium bei einer so hohen Temperatur vorliegt, daß es nicht durch Druck verflüssigt werden kann. Die thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxid sind in Hyatt, J. Ors. Chem. 49: 50975101 (1984) angegeben; dort wird angegeben, daß die kritische Temperatur von Kohlendioxid etwa 31°C beträgt.

[0064] Die Reaktionstemperatur sollte vorteilhafterweise so gewählt werden, daß ausreichend Wärmeenergie zur Initiierung und Propagation der Polymerisation bereitgestellt wird. Im allgemeinen liegt die Polymerisationstemperatur über -50°C, vorzugsweise -20°C, besonders bevorzugt 0°C. In der Regel beträgt die Temperatur weniger als 200°C, vorzugsweise weniger als 175°C, besonders bevorzugt weniger als 150°C, ganz besonders bevorzugt weniger als 100°C.

[0065] Der Vorteil der Durchführung der Polymerisation mit überkritischem Kohlendioxid ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, daß das Lösungsvermögen in einer überkritischen Phase im allgemeinen durch Variation des Drucks des Fluids leicht manipuliert werden kann.

[0066] Der Polymerisationsdruck liegt im allgemeinen über 5 bar, vorzugsweise 35 bar, besonders bevorzugt 40 bar. Der Polymerisationsdruck liegt in der Regel unter 3000 bar, vorzugsweise unter 1000 bar, besonders bevorzugt unter 700 bar, ganz besonders bevorzugt unter 500 bar.

[0067] Durch die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid können bei der Durchführung der Polymerisation die Teilchengröße, die Verteilung und andere Aspekte des Endprodukts ohne Variation der Lösungsmitteltemperatur oder -zusammensetzung (d. h. mit Verwendung eines Cosolvens) durch einfache Modifizierung des Drucks erheblich beeinflußt werden.

[0068] Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren kann unter Verwendung von Apparaturen und Bedingungen, die dem Fachmann bekannt sind, durchgeführt werden.

[0069] Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren in Rührtank-Reaktionsgefäßen mit Schaufel- oder Wellenrührer oder Impeller oder in Schlaufenreaktoren mit Zirkulationsmitteln (Zentrifugalpumpe, Axialpumpe und Impeller) durchgeführt.

[0070] Das Polymerisationsverfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich mit gründlichem Mischen der Reaktanten (d. h. Monomer oder Monomere, funktioneller (Per)fluorpolyether und Initiator) in einem beliebigen geeigneten Hochdruckbehälter durchgeführt werden.

[0071] Insbesondere wurde gefunden, daß die Verwendung eines kontinuierlich oder halbkontinuierlich arbeitenden Reaktors zur Steuerung der Polymerzusammensetzung und -zusammensetzungsverteilung geeignet sein kann und bei der Copolymerisation von zwei Monomeren mit unterschiedlicher Reaktivität geeignet sein kann.

[0072] Zur Durchführung der Polymerisation kann man in der Regel das Reaktionsgefäß mit dem fluorierten Monomer bzw. den fluorierten Monomeren, dem funktionellen (Per)fluorpolyether, dem Initiator und Kohlendioxid beschicken, als Reaktionsgefäß verschließen und die Reaktionsmischung auf eine geeignete Temperatur und einen geeigneten Druck bringen.

[0073] Die Art und Weise, auf die das fluorierte Monomer bzw. die fluorierten Monomere, der Initiator und der funktionelle (Per)fluorpolyether eingesetzt werden, ist nicht kritisch.

[0074] Man kann das fluorierte Monomer bzw. die fluorierten Monomere vollständig zu Beginn der Polymerisation einsetzen oder auch einen Teil des fluorierten Monomers bzw. der fluorierten Monomere zu Beginn der Polymerisation und den Rest während der Polymerisation zugeben. Ganz analog kann man den funktionellen (Per)fluorpolyether vollständig zu Beginn der Polymerisation einsetzen oder auch einen Teil des funktionellen (Per)fluorpolyethers zu Beginn der Polymerisation und den Rest während der Polymerisation zugeben.

[0075] Vorzugsweise trägt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mindestens einen Teil des fluorierten Monomers bzw. der fluorierten Monomere und des funktionellen (Per)fluorpolyethers zu Beginn der Polymerisation ein.

[0076] Das Gewichtsverhältnis zwischen dem funktionellen (Per)fluorpolyether und dem fluorierten Monomer bzw. den fluorierten Monomeren, die zu Beginn und während der Polymerisation eingetragen werden, liegt vorteilhafterweise im Bereich von 0,25 bis 25%, vorzugsweise 0,5 bis 20%, besonders bevorzugt 1 bis 15%.

[0077] Hervorragende Ergebnisse sind mit einem Gewichtsverhältnis zwischen dem funktionellen (Per)fluorpolyether und dem fluorierten Monomer bzw. den fluorierten Monomeren, die zu Beginn und während der Polymerisation eingetragen werden, von 2,5 bis 10% erhalten worden.

[0078] Die Mischung wird in der Regel zwischen etwa 2 und 24 Stunden polymerisieren gelassen und vorzugsweise mit fortschreitender Reaktion gerührt. Am Ende der Polymerisation kann das Polymer durch Methoden wie Ablassen des Polymerisationsmediums oder durch Fraktionierung gesammelt werden.

[0079] Nach der Abtrennung kann das Polymer mit herkömmlichen Mitteln gesammelt werden.

[0080] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren ferner einen Reinigungsschritt zur Reinigung des Polymerprodukts. Dieser Reinigungsschritt ermöglicht vorteilhafterweise die Wiedergewinnung des funktionellen (Per)fluorpolyethers aus dem Polymerprodukt.

[0081] Vorteilhafterweise kann man den Reinigungsschritt durch Extraktion mit überkritischem Fluid unter Verwendung von Kohlendioxid als Extraktionsmedium durchführen.

[0082] Die Extraktion kann insbesondere unter diskontinuierlichen, kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Bedingungen durchgeführt werden.

[0083] Vorzugsweise wird die Extraktion unter halbkontinuierlichen Bedingungen durchgeführt, indem man das in einer geeigneten Extraktionsvorrichtung zurückgehaltene Polymerprodukt mit einem kontinuierlichen Strom von Kohlendioxid in Berührung bringt.

[0084] Die Extraktion wird vorteilhafterweise unter einem Druck von mindestens 20 bar, vorzugsweise mindestens 30 bar und besonders bevorzugt mindestens 50 bar durchgeführt. Die Extraktion wird bei einem Druck von vorteilhafterweise höchstens 350 bar, vorzugsweise höchstens 300 bar und besonders bevorzugt höchstens 250 bar durchgeführt.

[0085] Die Extraktion wird bei einer Temperatur von vorteilhafterweise mindestens -20°C , vorzugsweise mindestens -15°C und besonders bevorzugt mindestens 0°C durchgeführt. Die Extraktion wird bei einer Temperatur von vorteilhafterweise höchstens 100°C , vorzugsweise höchstens 85°C und besonders bevorzugt höchstens 75°C durchgeführt.

[0086] Die Extraktionszeit beträgt vorteilhafterweise mindestens 5 Minuten und vorzugsweise mindestens 10 Minuten und vorteilhafterweise höchstens 300 Minuten, vorzugsweise höchstens 240 Minuten und noch weiter bevorzugt höchstens 120 Minuten.

[0087] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das aus dem Verfahren gemäß obiger Beschreibung erhaltene Polymer.

[0088] Das aus der vorliegenden Erfindung erhaltene Polymer kann zur Herstellung von Formkörpern, wie Rohren, flexiblen Kabelmänteln, Ventilen und Verbindungen, Flaschen, Folien und Beschichtungen, Fasern und Matrices für Verbundwerkstoffe, verwendet werden.

[0089] Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Formkörper, wie Rohre, flexible Kabelmäntel, Ventile und Verbindungen, Flaschen, Folien und Beschichtungen, Fasern und Matrices für Verbundwerkstoffe, umfassend das aus dem Verfahren gemäß obiger Beschreibung erhaltene Polymer.

[0090] Im folgenden sind einige Beispiele für die vorliegende Erfindung angegeben, die lediglich der Erläuterung dienen, aber den Schutzbereich der Erfindung selbst nicht einschränken sollen.

BEISPIELE

Materialien

[0091] Vinylidenfluoridmonomer (VDF) ist im Handel von Solvay Solexis S. p. A. erhältlich.

[0092] Kohlendioxid wurde von Air Liquid geliefert und hat eine Reinheit von mindestens 99,998%.

[0093] Das als Initiator verwendete Diethylperoxydicarbonat (DEPDC) wurde gemäß der in F. Strain et al., J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1254, beschriebenen Verfahrensweise unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und Extraktion des Peroxydicarbonats in FREON 113 synthetisiert. Die Konzentration an aktivem Peroxid in der Lösung wurde mittels Iodtitrationstechnik gemäß ASTM-Methode E 298–91 bestimmt. Alle Handhabungen der Initiatorlösungen wurden bei 0°C durchgeführt, und die letztendliche Stammlösung wurde bei –22°C im Dunkeln gelagert.

[0094] Funktionelle (Per)fluorpolyether waren von Solvay Solexis erhältlich: Ihre Strukturen und grundlegenden chemischen Eigenschaften sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Funktioneller (Per)fluorpolyether	Code	Mittleres $M_w^{(a)}$	n
$[\text{Cl}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}_2\text{COO}]\text{NH}_4$	FLK 7004A FLK 7850A	1 000 500	2–6 2–4
$[\text{Cl}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}_2\text{COO}]_2\text{Ca}$	FLK Ca	2 000	2–6
$(\text{HO})_2\text{OPO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OPO}(\text{OH})_2$	FLK F10	1 000	$m' + n' \sim 2-6$ $0,1 \leq m'/n' \leq 10$

(a) M_w wurde mittels GPC gemäß Standardtechniken gemessen.

Polymerisation

[0095] Die Polymerisationen wurden in einem diskontinuierlichen AISI-316-Reaktionsgefäß mit festem Volumen (27 ml im vollständig zusammengebauten Aufbau), das mit einem Magnetstab gerührt und in ein automatisches Temperatursteuerungssystem eingetaucht war, durchgeführt.

[0096] Das Reaktionsgefäß wurde mit den richtigen Mengen Tensid und Initiator, letzterer in Form einer flüssigen Lösung in Freon 113, beschickt; das Gefäß wurde dann zur Entfernung von Luft und flüchtigem Freon 113 mit einer mindestens 20 Minuten aufrechterhaltenen gesteuerten Durchflußrate von CO_2 gespült. Nach Verschließen des Reaktors wurden flüssiges VDF und CO_2 bei Raumtemperatur unter Verwendung von zwei verschiedenen ISCO-Spritzenpumpen zugegeben. Die Gesamtmenge an eingetragenen Lösungsmittel und Monomer wurde durch Wiegen des Gefäßes mit einer elektronischen Skalenwaage (Sartorius, max. 8 kg, Genauigkeit: 0,01 g) bis zum Erreichen des Zielwerts der nominalen Dichte der Polymerisationsmischung (die einfach als das Verhältnis der Gesamtmasse von CO_2 und VDF zum freien Volumen des Reaktors errechnet wurde) eingetragen. Der Behälter wurde dann in das Temperatursteuersystem eingetaucht und auf die Reaktionstemperatur (50°C) erhitzt. Das Zeitintervall zum Erreichen der Aufbautemperatur betrug bei jedem Lauf ungefähr 30 Minuten; dem Vorpolymerisationsverarbeiten des Reaktionsmediums wurde keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

[0097] Am Ende der Polymerisation wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt; nicht umgesetztes VDF und CO_2 wurden durch Blasen des Gases in ein mit Tetrahydrofuran gefülltes Ventil zum Abfangen von durch den Fluidstrom mitgerissenem festem Polymer langsam abgelassen.

[0098] Das gesammelte Polymer wurde bei Raumtemperatur zweimal mit Ethanol gewaschen und ohne weitere Behandlungen in trockener Atmosphäre aufbewahrt.

Polymercharakterisierung

[0099] Die Polymerausbeuten wurden gravimetrisch bestimmt.

[0100] Die Teilchenmorphologien wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von Philips analysiert und abgebildet. Proben wurden bis zu einer Dicke von 200 Å mit Gold sputterbeschichtet.

[0101] Der Prozentanteil an organisierter Struktur (wurmartige und kugelförmige Teilchen) in der Polymerprobe wurde durch Messung der Oberfläche derartiger organisierter Strukturen in bezug auf die Gesamtfläche der Probe in mindestens 5 durch REM-Mikroskopie und Bilderkennung analysierten Prüfkörpern bestimmt.

[0102] Wenn möglich, wurde die Teilchengrößenverteilung durch Messung des Durchmessers (D_i) von mindestens 100 individuellen Teilchen durch eine Software zur Bildanalyse von mikroskopischen Aufnahmen evaluiert, wonach die zahlenmittlere Teilchengröße (D_n) und die Teilchengrößenverteilung (D_w/D_n) gemäß der in A. Galia et al., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2004, 42, 173, beschriebenen Methode bestimmt wurden.

[0103] Die Ergebnisse des Polymerisationslaufs sind in nachstehender Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2

Lauf	Tensid		VDF	P ^a	ΔP	Ausbeute	Polymermorphologie	
	Typ	(% w/w) ^(a)					(M) ^(*)	(MPa)
1V	keins	-		33,7	10,4	40	0	n. b. ^(a)
1	FLK Ca	5	3,4	24,6	3,4	30	20	n. b. ^(a)
2	FLK 7004A	5	5,6	33,6	10,0	41	60	0,7
3	FLK 7004A	10	5,6	33,3	12,4	53	90	1,6
4	FLK 7850A	2,5	5,7	37,3	12,3	43	50	0,9
S	FLK 7850A	5,0	5,5	34,5	13,9	60	80	0,8
6	FLK 7850A	10,0	5,5	32,6	11,1	56	90	0,8

DEPDC-Konzentration: 5,5 mM; T = 50°C; Reaktionszeit = 180 min; (□) bezogen auf das Gewicht an VDF-Monomer; (*) Anfangskonzentration; (§) Prozentanteil an organisierter Struktur (wurmartige und kugelförmige Teilchen) in der Polymerprobe; (□) Prozentanteil an organisierter Struktur war für eine sinnvolle Evaluierung von D_n zu klein.

[0104] In Lauf 1 bis 6 wurde kein Fouling an den Reaktorwänden beobachtet.

[0105] [Fig. 1](#) zeigt eine REM-Mikroaufnahme von in überkritischem Kohlendioxid in Abwesenheit des funktionellen (Per)fluorethertensids synthetisiertem PVDF.

[0106] [Fig. 2](#) zeigt eine REM-Mikroaufnahme von in überkritischem Kohlendioxid gemäß Lauf 1 in Gegenwart von FLK Ca als funktionellem (Per)fluorethertensid synthetisiertem PVDF.

[0107] [Fig. 3](#) zeigt eine REM-Mikroaufnahme von in überkritischem Kohlendioxid gemäß Lauf 2 in Gegenwart von FLK 7004A als funktionellem (Per)fluorethertensid synthetisiertem PVDF.

[0108] [Fig. 4](#) zeigt eine REM-Mikroaufnahme von in überkritischem Kohlendioxid gemäß Lauf 3 in Gegenwart von FLK 7004A als funktionellem (Per)fluorethertensid synthetisiertem PVDF.

[0109] [Fig. 5](#) zeigt REM-Mikroaufnahmen von 2 verschiedenen Prüfkörpern von in überkritischem Kohlendioxid gemäß Lauf 5 in Gegenwart von FLK 7850 als funktionellem (Per)fluorethertensid synthetisiertem PVDF.

Tensidextraktion

[0110] Proben von in den Läufen 2 und 5 gemäß obiger Beschreibung erhaltenem Polymer (mit 5 Gew.-% funktionellem (Per)fluorpolyether) wurden einer Extraktion mit überkritischem Fluid unter Verwendung eines aus einem Extraktor, einer Steuerung, einer Pumpe, einem Druckverringerer, einer Falle und einem Durchflußmesser bestehenden Extraktionssystem unterworfen. Proben (ungefähr 1 g) wurden in eine Kartusche aus rostfreiem Stahl (Innenvolumen = 2,5 ml) im Extraktor gegeben, und überkritisches Kohlendioxid wurde mit einer Durchflußrate von ungefähr 50 Ncm³/min bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C und einem Druck von 90 bis 250 bar über eine Extraktionszeit von mindestens 50 Minuten durch den Extraktor geleitet.

[0111] Die Effizienz des Extraktionsprozesses kann vorteilhafterweise gemäß der folgenden Gleichung gravimetrisch berechnet werden:

$$\text{Effizienz (\%)} = \frac{\text{zurückgewonnenes Tensid}}{\text{Tensidgesamtgehalt}} \cdot 100$$

[0112] Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 3

Extraktion aus einer funktionellen (Per)fluorpolyether FLK 7004 A enthaltenden Probe (überkritisches Kohlendioxid, Durchflußrate = 50 Ncm³/min, Extraktionszeit = 95 Minuten)

T (°C)	P (bar)	Effizienz (%)	T (°C)	P (bar)	Effizienz (%)
40	95	0–6	40	20	94–100
40	100	23–26	20	120	69–75
40	120	89–95	35	120	95–100
40	160	91–97	50	120	8–10

Tabelle 4

Extraktion aus einer funktionellen (Per)fluorpolyether FLK 7850 A enthaltenden Probe (überkritisches Kohlendioxid, Durchflußrate = 50 Ncm³/min, Extraktionszeit = 120 Minuten)

T (°C)	P (bar)	Effizienz (%)
40	90	4–8
40	100	25–29
40	120	86–92
40	200	93–99
40	250	88–94

Patentansprüche

1. Polymerisationsverfahren, bei dem man mindestens ein fluoriertes Monomer in Gegenwart eines Radikalinitiators und eines Tensids in einem Kohlendioxid umfassenden Polymerisationsmedium zu einem Polymerprodukt polymerisiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Tensid um einen funktionellen (Per)fluorpolyether handelt, wobei es sich bei dem funktionellen (Per)fluorpolyether um ein Polymer mit Wiederholungseinheiten (R1) und mindestens einer ein anderes Heteroatom als Fluor enthaltenden funktionellen Gruppe handelt, wobei die Wiederholungseinheiten mindestens eine Etherbindung in der Hauptkette und mindestens ein Fluoratom enthalten (Fluorpolyoxyalkenkette).

2. Polymerisationsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine heterogene Reaktionsmischung ergibt, die das Polymerprodukt in dem Polymerisationsmedium umfaßt.

3. Polymerisationsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das fluorierte Mo-

nomer unter:

- C₂-C₈-Perfluorolefinen, wie Tetrafluorethylen (TFE) und Hexafluorpropen (HFP);
- hydrierten C₂-C₈-Fluorolefinen, wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, 1,2-Difluorethylen und Trifluorethylen;
- C₂-C₈-Perhalogenfluoromonomeren, wie Chlortrifluorethylen;
- Perfluoralkylethylenen der Formel CH₂ = CH-R_{f0}, worin R_{f0} für C₁-C₆-Perfluoralkyl steht;
- Chlor- und/oder Brom- und/oder Iod-C₂-C₆-fluorolefinen, wie Chlortrifluorethylen;
- (Per)fluoralkylvinylethern der Formel CF₂ = CFOR_{f1}, worin R_{f1} für C₁-C₆-Fluor- oder -Perfluoralkyl, z. B. CF₃, C₂F₅, C₃F₇, steht;
- CF₂ = CFOX₀-(Per)fluoroxyalkylvinylethern, worin X₀ für C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder C₁-C₁₂-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, wie Perfluor-2-propoxypropyl, steht;
- (Per)fluoralkylvinylethern der Formel CF₂ = CFOCF₂OR_{f2}, worin R_{f2} für C₁-C₆-Fluor- oder -Perfluoralkyl, z. B. CF₃, C₂F₅, C₃F₇, oder C₁-C₆-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, wie -C₂F₅-O-CF₃, steht;
- funktionellen (Per)fluoroxyalkylvinylethern der Formel CF₂ = CFOY₀, worin Y₀ für C₁-C₁₂-Alkyl oder -(Per)fluoroalkyl, C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder C₁-C₁₂-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen steht und eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe in ihrer Säure-, Säurehalogenid- oder Salzform enthält;
- Fluordioxolen, insbesondere Perfluordioxolen,
- und Mischungen davon ausgewählt.

4. Polymerisationsverfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das fluorierte Monomer aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluorethylen (TFE), Vinylidenfluorid (VDF), Chlortrifluorethylen (CTFE) und Mischungen davon ausgewählt.

5. Polymerisationsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das gewichtsmittlere Molekulargewicht des funktionellen (Per)fluorpolyethers zwischen 400 und 100 000 liegt.

6. Polymerisationsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wiederholungseinheiten R1 des funktionellen (Per)fluorpolyethers aus der Gruppe bestehend aus:

- (I) -CFX-O-, worin X für -F oder -CF₃ steht; und
- (II) -CF₂-CFX-O-, worin X für -F oder -CF₃ steht; und
- (III) -CF₂-CF₂-CF₂-O-; und
- (IV) -CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-O-; und
- (V) -(CF₂)_j-CFZ-O-, worin j für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und Z für eine Fluorpolyoxyalkenkette mit 1 bis 20 unter den obigen Klassen (I) bis (IV) ausgewählten Wiederholungseinheiten steht; und Mischungen davon ausgewählt.

7. Polymerisationsverfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den funktionellen (Per)fluorpolyether aus der Gruppe bestehend aus:

- (a) [X-(CF₂CF(CF₃)O)_nCF₂COO⁻]^M, wobei X für ein Halogen steht, M für ein einwertiges Kation wie H⁺, Na⁺, Li⁺, K⁺, NH₄⁺ steht und n für eine ganze Zahl im Bereich zwischen 2 und 10 steht;
- (b) [X-(CF₂CF(CF₃)O)_nCF₂COO⁻]₂M["], wobei X für ein Halogen steht, M["] für ein zweiwertiges Kation wie Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺ steht und n für eine ganze Zahl im Bereich zwischen 2 und 10 steht;
- (c) (HO)₂OPO-CH₂CF₂O-(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_n-CF₂CH₂OPO-(OH)₂, wobei m' und n' für ganze Zahlen stehen, wobei das Verhältnis m'/n' im allgemeinen im Bereich zwischen 0,1 und 10 liegt und die Summe m' + n' im Bereich zwischen 2 und 10 liegt; ausgewählt.

8. Polymerisationsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorierte Monomer Vinylidenfluorid umfaßt und es sich bei dem Radikalinitiator um ein Dialkylperoxydicarbonat wie Diethylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat und Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat handelt.

9. Polymerisationsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner einen Reinigungsschritt zur Reinigung des Polymerprodukts umfaßt.

10. Polymerisationsverfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reinigungsschritt durch Extraktion mit überkritischem Fluid unter Verwendung von Kohlendioxid als Extraktionsmedium durchführt.

11. Formkörper, wie Rohre, flexible Kabelmäntel, Ventile und Verbindungen, Flaschen, Folien und Be-

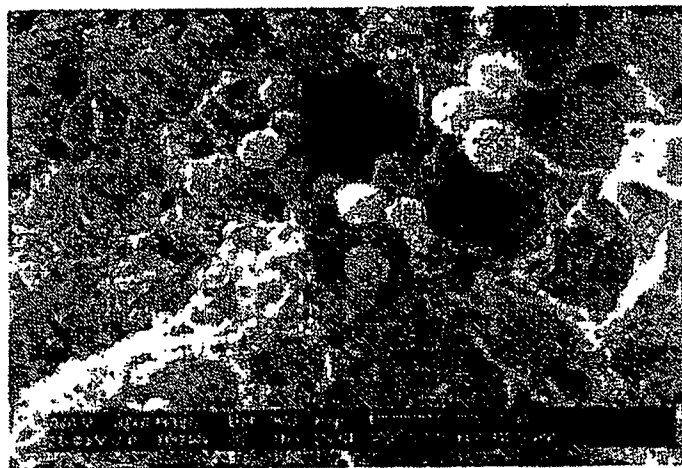
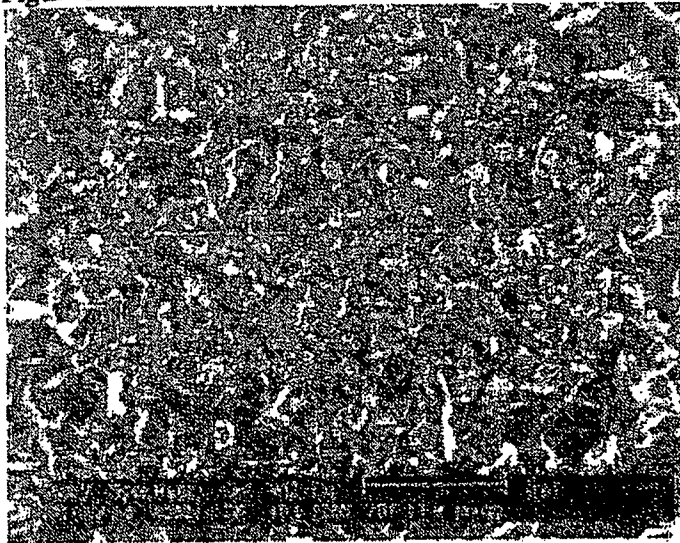
DE 60 2005 005 317 T2 2009.03.12

schichtungen, Fasern und Matrices für Verbundwerkstoffe, umfassend das aus dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 erhaltene Polymer.

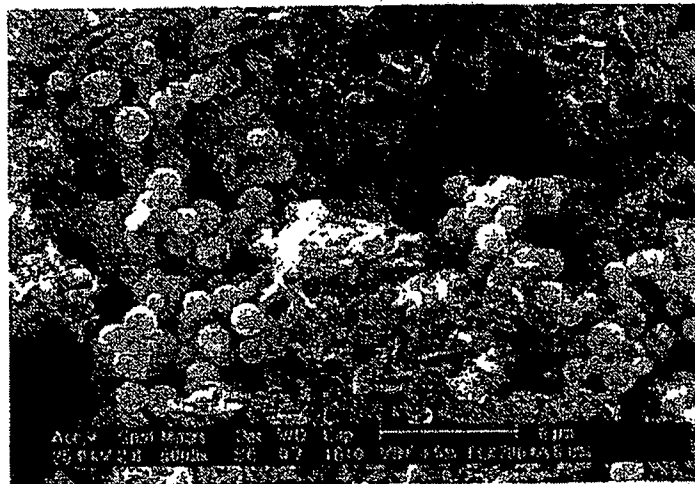
Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1

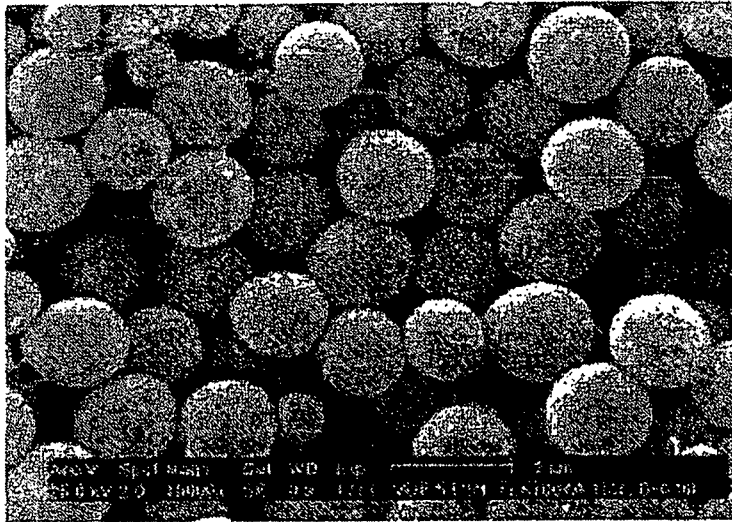


Figur 2

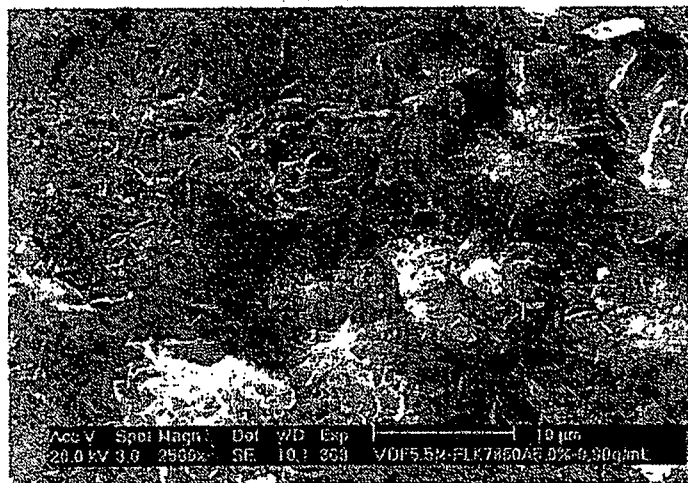


Figur 3

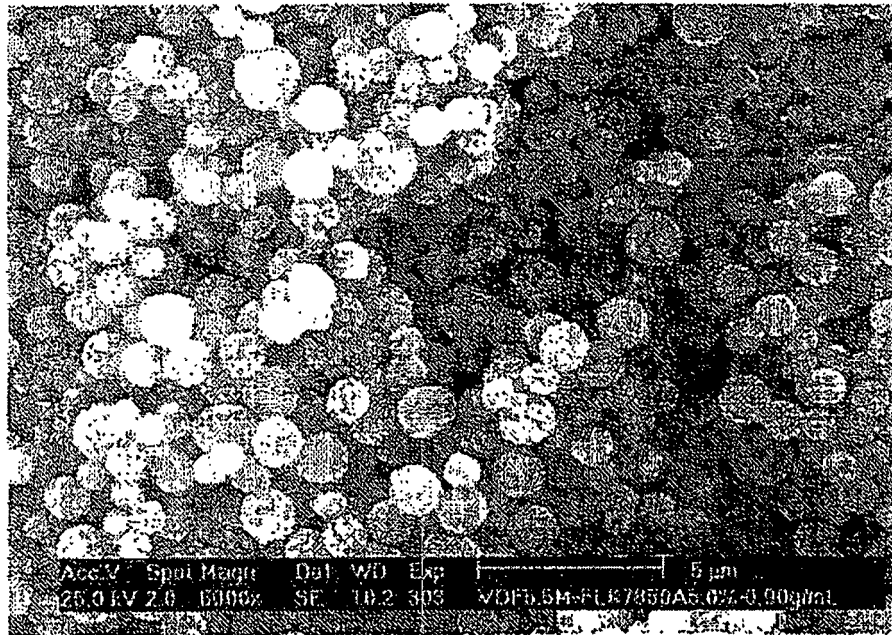
Figur 4



Figur 5



5(a)



5(b)