

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

ÓPIS PATENTOWY

50285

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 28. V. 1962 (P 98 949)

Pierwszeństwo: 31. V. 1961 Włochy

Opublikowano: 18. II. 1966

Kl. 39 ^{84,3/20} ~~39~~

MKP C 08 f ^{3/20}



Współtwórcy wynalazku: Dario Sanesi, Gerardo Caporriccio

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mine-
raria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania polimerów fluoroolefin

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania poli-
merów olefin, w których wszystkie lub niektóre
atomy wodoru są zastąpione fluorem, i kopolime-
rów tych olefin ze sobą i (albo) z innymi chlorow-
cowanymi olefinami.

Wiadomo, że zawierające fluor polimery i kopo-
limery mają duże zastosowanie, zwłaszcza wskutek
ich wyjątkowej obojętności na czynniki chemiczne,
dobrych właściwości fizycznych i wysokiej odpor-
ności na rozpuszczalniki.

Te właściwości powodują, że zawierające fluor
polimery i kopolimery, zwłaszcza policzterofluoro-
etylen, są szczególnie użyteczne do wytwarzania
wielu wyrobów, wykazujących fizyczną i chemicz-
ną trwałość.

Policzterofluoroetylen jest odporny na podwyż-
szoną temperaturę i działanie prawie wszystkich
związków chemicznych. Jednakże policzterofluoro-
etylen wykazuje dużą wadę w postaci nadmiernie
wysokiej lepkości w stanie stopionym. Powyżej
temperatury topnienia kryształów, która jest wyż-
sza od 300°C, ciekły polimer ma tak wysoką lep-
kość, że do jego kształtowania nie można zasto-
sować zwykłych znanych sposobów. Wskutek
nierozpuszczalności policzterofluoroetyleny w bar-
dzo wielu rozpuszczalnikach, szczególnie trudne
jest powlekanie wyrobów cienką błoną z policztero-
fluoroetyleny chroniącą przed korozją.

W celu usunięcia trudności technicznych przy

2

przetwórstwie policzterofluoroetyleny próbowano
wprowadzać do cząsteczek polimeru, monomeryczne
jednostki pochodzące z innych fluorowanych olefin
na przykład przez kopolimeryzowanie czterofluoro-
etyleny sześćofluoropropylenem lub z innymi
fluorowanymi olefinami lub dwuolefinami.

Sposoby tego typu podane w amerykańskich opi-
sach patentowych nr, nr: 2.468.664; 2.479.367;
2.511.258; 2.549.935; 2.496.763; 2.952.669 umożliwiają
otrzymywanie produktów polimeryzacji, które
można poddawać przeróbce w wysokich tempera-
turach zwykłymi metodami. Procesy kopolimery-
zacji prowadzone konwencjonalnymi metodami za
pomocą znanych inicjatorów, rozkładających się
z tworzeniem wolnych rodników (na przykład nie-
organiczne nadsole, organiczne nadkwas, alifa-
tyczne związki azowe), nie umożliwiają jednak po-
żądanego wprowadzenia do łańcucha kopolimeru
odpowiednich ilości to jest około 30% molowych
fluorowanego monomeru innego niż czterofluoro-
etylen. Przy zastosowaniu tych metod do wytwa-
rzania kopolimeru czterofluoroetyleny ze znaczną
ilością (na przykład wyższą niż 30—40% molowych)
wyższej fluoroolefiny, na przykład przez prowadze-
nie procesu przy zwiększonym jej stężeniu (po-
wyżej 50% molowych) w fazie monomerycznej,
szybkość kopolimeryzacji znacznie zmniejsza się
i reakcja szybko ustaje.

To zjawisko występuje w związku ze znaną

odpornością na polimeryzację (prowadzoną zwykle stosowanymi metodami) nadfluoroolefin wyższych od czterofluoroetyleny. Na przykład nadfluoropropylen jest powszechnie uważany za niezdolny praktycznie do homopolimeryzacji (patrz na przykład R. M. Adams; F. A. Bokey; J. Polymer Science, 481, 1952; M. Hauptschein, M. Braid, F. E. Lawlor, J. Amer. Chem. Soc. 79 2459, 1955).

Stale polimery nadfluoropropylenu omawia włoski opis patentowy 594.240, który podaje, że otrzymano je za pomocą specjalnych procesów polimeryzacji, dalekich od warunków praktycznego wykorzystania ze względu na wysoką temperaturę procesu, konieczność zupełnego braku wiązania węgiel-wodór w układzie (katalizator, rozpuszczalnik) i prócz tego konieczność stosowania wyjątkowo wysokiego ciśnienia (1000-10000 atm).

Pólnadfluoropropylen otrzymany wyżej wymienionym sposobem w odróżnieniu od znanych polimerów czterofluoroetyleny jest bezpostaciowy, nie wykazuje żadnych śladów krystaliczności w badaniu promieniami X i odznacza się skutkiem tego wysokim stopniem nieuporządkowania makrocząsteczek, co powoduje zmniejszenie plastyczności polimeru.

Ponadto, jedyny znany dotąd polimer nadfluoropropylenu jest całkowicie nierozpuszczalny w zwykle stosowanych rozpuszczalnikach, posiada bardzo ograniczoną rozpuszczalność (około 0,5%) w niektórych rozpuszczalnikach fluorowęglowodorowych, co ogranicza możliwości stosowania tego polimeru, np. do powlekania lub impregnowania.

Również wiele innych częściowo fluorowanych olefin takich w których jeden, dwa, trzy lub więcej atomów wodoru w pewnych położeniach cząsteczki są podstawione równoważną ilością atomów fluoru, wykazuje dużą odporność na polimeryzację prowadzoną za pomocą konwencjonalnych inicjatorów działających za pomocą mechanizmu rodnikowego, podobnie jak nadfluorowane olefiny wyższe od czterofluoroetyleny. Tak więc nie są znane polimery otrzymywane z fluorowanych olefin, mające dostatecznie wysoki stopień polimeryzacji.

Z 3,3,3-trójfliuoropropylenu na przykład za pomocą najodpowiedniejszych sposobów polimeryzacji rodnikowej, można było dotychczas otrzymywać tylko oleiste produkty (patrz A. Goldschmidt, J. Amer. Soc. 73 2940, 1951), to znaczy polimery o bardzo niskim stopniu polimeryzacji i skutek tego o małym praktycznie znaczeniu.

Z drugiej strony do tych częściowo albo całkowicie fluorowanych olefin nie można było dotąd stosować zwykłych metod katalizy jonowej, w celu otrzymania produktów mających stosunkowo wysoki stopień polimeryzacji.

Nawet podwójne układy katalityczne takie jak powszechnie znane katalizatory typu Zieglera — Natty, które działają za pomocą mechanizmu kompleksowego, często stereospecyficznego, szczególnie aktywne w zastosowaniu do polimeryzacji alfa-olefin, a także do monomerów innego rodzaju, nie dają żadnego wyniku, gdy stosuje się je do polimeryzacji olefin podstawionych fluorem.

Jak wynika z literatury naukowej odnoszącej się

do stosowania układów katalitycznych, nie ma sprawozdań ani przykładów opisujących wytwarzanie w praktyce w sposób powtarzalny fluorowanych polimerów za pomocą wyżej wymienionych układów katalitycznych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że prowadząc proces polimeryzacji w zakresie temperatur od -30°C do $+150^{\circ}\text{C}$ korzystnie między 0° i 90°C , pod ciśnieniem w granicach od ciśnienia atmosferycznego do 60 atm, korzystnie pod ciśnieniem autogenicznym, można otrzymywać stale polimery z całkowicie lub częściowo fluorowanych olefin, jeżeli stosuje się specjalny katalizator, który stanowi produkt reakcji związku glinu wybranego z grup związków o wzorach $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{X}^1$, $\text{AlR}^1\text{X}^1\text{X}^2$, $\text{Al}_2\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$, $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{OR}^3$, $\text{AlR}^1\text{OR}^2\text{OR}^3$, $\text{AlR}^1\text{X}^1\text{OR}^2$, w których R^1 , R^2 i R^3 oznaczają atomy wodoru lub takie same albo różne rodniki alkilowe, aryłowe, alkaryłowe, lub cykloalkilowe, zaś X^1 , X^2 i X^3 są atomami chlorowców; ze związkiem tytanu lub wanadu, który zawiera przynajmniej jeden rodnik organiczny i jest wybrany z grup o wzorach $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{X}$, $\text{Ti}(\text{OR})(\text{OR}^4)_3$, $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{A}_2$, VA_3 i VOA_2 w których R oznacza niższy alkil lub aryl, X oznacza chlorowiec, R^4 oznacza chlorowcowany rodnik alkilowy, a A oznacza rodnik acetyloacetonianowy, przy czym stosuje się katalizator wytworzony w środowisku ciekłym, którym mogą być alifatyczne, aromatyczne, cykloalifatyczne lub alkiloaromatyczne węglowodory chlorowcowane lub niechlorowcowane, oraz estry, etery, amidy pochodne nitrowe lub ich mieszaniny.

Według wynalazku w produkcie reakcji składników układu katalitycznego stosunek molowy związku glinoorganicznego do związku tytanu lub wanadu wynosi powyżej 0,1 zwłaszcza 1—10, korzystnie 1—6.

Korzystnie stosuje się związki glinoorganiczne o wyżej podanych wzorach, w których R^1 , R^2 i R^3 oznaczają atomy wodoru lub niższą grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, liniową lub rozgałęzioną, taką jak grupa metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa izobutyłowa, n-heksylowa, lub grupę cykloalkilową taką jak cykloheksylowa lub grupę aryłową taką jak grupa fenyłowa, toliłowa.

Przykładami związków glinoorganicznych są trójizobutyloglin, dwuetylomonofluorek glinu, izobutyłodwuchlorek glinu i monoetoksymonoetylomonochlorek glinu.

Jako związek tytanu lub wanadu korzystnie stosuje się alkoholan tytanu, wanadu i wanadyłu oraz acetyloacetoniany takie jak czteroizopropanolan, acetyloacetonian wanadu i wanadyłu. Można także stosować mieszaniny alkoholanów i acetyloacetonianów tytanu i (lub) wanadu. Stwierdzono również, że można stosować związki, w których chlorowiec jest związany bezpośrednio z tytanem lub wanadem lub w którym jedna lub kilka chlorowcowanych grup jest związana z tytanem lub wanadem przez tlen.

Wybór dwóch reagentów tworzących układ katalityczny zależy również od poszczególnych olefin,

które mają być polimeryzowane lub kopolimeryzowane. Na przykład do polimeryzacji nadfluoroolefin korzystne są związki tytanu, natomiast związki wanadu korzystnie stosuje się do częściowo fluorowanych olefin.

Układ katalityczny wytwarza się zwykle w środowisku ciekłym w nieobecności powietrza, wilgoci i substancji mogących wejść w reakcję ze składnikami układu katalitycznego. Jako środowisko ciekłe stosuje się węglowodory alifatyczne, aromatyczne, alkiloaromatyczne, cykloalifatyczne, chlorowcowane albo niechlorowcowane i estry, amidy, pochodne nitrowe i cyjanowe i ich mieszaniny. Przykładami tych środowisk mogą być: octan winylu, N,N-dwumetyloformamid, nitrobenzen, acetonitryl. Wybór najkorzystniejszego rozpuszczalnika jednakże zależy nie tylko od zastosowanego układu katalitycznego, lecz również od typu fluoroolefiny lub fluoroolefin, które mają być polimeryzowane lub kopolimeryzowane. Na przykład N,N-dwumetyloformamid jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem dla polimeryzacji fluorku winylu, podczas gdy dla sześciofluoropropanu lepsze wyniki otrzymuje się stosując rozpuszczalniki chlorowcowane jak CH_2Cl_2 .

Jako środowisko reakcji polimeryzacji można stosować rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki tego samego typu co stosowane do wytwarzania katalizatora. Środowisko to może się mieszać albo nie mieszać z fluoroolefiną lub fluoroolefinami.

Można również uniknąć stosowania rozpuszczalnika lub dyspergującej cieczy, stosując bezpośrednio jako środowisko, w którym sporządza się katalizator a następnie prowadzi polimeryzację, fluoroolefinę, która ma być polimeryzowana lub jedną albo obie chlorowcoolefiny, które mają być kopolimeryzowane.

Korzystnie katalizator wytwarza się najpierw oddzielnie przez reakcję w dobranym ciekłym środowisku w temperaturze wynoszącej 0–100°C, korzystnie 40–80°C, po czym wprowadza w zetknięcie z fluoroolefiną lub chlorowcoolefinami, które mają być polimeryzowane lub kopolimeryzowane. Jednakże można wytwarzanie katalizatora prowadzić wprost w obecności fluoroolefiny lub chlorowcoolefin.

Polimeryzację należy prowadzić w nieobecności tlenu atmosferycznego, wilgoci i jakiegokolwiek związku zdolnego do reakcji chemicznej z katalizatorem, niszczącego w ten sposób jego aktywność.

Układ reakcyjny korzystnie jest mieszać choć nie jest to konieczne.

Sposobem według wynalazku poddaje się polimeryzacji lub kopolimeryzacji olefiny fluorowane częściowo lub całkowicie. Typowymi przedstawicielami grupy całkowicie fluorowanych olefin są: czterofluoroetylen (C_2F_4), sześciofluoropropylen (C_3H_7) i wyższe homologi takie jak nadfluorobuten, nadfluoropenten, nadfluoroheksen itd., nadfluoroolefiny o rozgałęzionym łańcuchu, takie jak nadfluoroizobuten, nadfluorostyren i związku o cyklicznym łańcuchu takie jak nadfluorocyklobuten i nadfluorocykloheksen.

Częściowo fluorowane olefiny, które można po-

limeryzować sposobem według wynalazku, mianowicie olefiny zawierające jeden lub kilka atomów fluoru i jeden lub kilka atomów wodoru obejmują fluorek winylu, fluorek winylidenu, 1,2-dwufluoroetylen, trójfluoroetylen, 2-fluoropropylen, 3,3,3-trójfluoropropylen, 2,3,3,3-czterofluoropropylen-1, 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylen-1, i olefiny o wzorze ogólnym $\text{CF}_2 = \text{CFR}$ w którym R oznacza rodnik alifatyczny, aromatyczny, aryloalkilowy lub cykloalkilowy, chlorowcowany albo niechlorowcowany, takie jak 1,1,2-trójfluoropropylen-1, 1,1,2-trójfluoroheksen-1, α,β,β -trójfluorostyren itd. R może również oznaczać grupę alkilową o jednym lub sześciu atomach węgla, liniową lub rozgałęzioną taką grupę jak metylowa, etylowa, propylowa, izopropylowa, butylowa, izobutylowa, III-rzędowa butylowa, n-heksylowa, lub grupę aryłową taką jak fenyłowa lub fenyłowa podstawiona chlorowcem lub naftylowa, lub alkiloaryłową taką jak toliłowa lub aryloalkilową taką jak benzylowa.

Sposobem według wynalazku można także kopolimeryzować jedną lub kilka nadfluorowanych olefin z jedną lub kilkoma olefinami częściowo fluorowanymi, a także można kopolimeryzować jedną lub kilka całkowicie lub częściowo fluorowanych olefin z jednym lub kilkoma monomerami odmiennego typu. Te ostatnie monomery korzystnie wybiera się z grupy nienasyconych związków częściowo lub całkowicie chlorowcowanych i zawierających lub nie zawierających atomy fluoru, takich jak na przykład chlorek lub bromek winylu lub winylidenu, trójfluorochloroetylen, trójfluorobromoetylen, 1,1-dwufluoro-2,2-dwuchloroetylen, 3,3,3-trójchloropropylen-1, 2-chloropropylen, chlorowcowane pochodne butenu, izobutenu, butadienu, izoprenu, styrenu itd. takie jak 3,4-dwu-chloronadfluorobuten-1, 4,4,4-trójchlorobuten-1; 1,1-dwuchlorobuten-1; 2-trójchlorometylopropen; 2-trójchlorometylobutadien-1, 3.

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do otrzymywania polimerów stałych.

Jak podano w przykładach, przez stosowanie do polimeryzacji według wynalazku monomerów nadfluoropropylenu otrzymuje się biały polimer, który można na gorąco prasować w przezroczyste płyty.

Polimer jest nierozpuszczalny w metanolu lub etanolu, w chlorku metylenu, eterze naftowym, acetonie, eterze etylowym i dwusiarczku węgla. Odznacza się określoną rozpuszczalnością na ciepło w niektórych rozpuszczalnikach takich jak np. czterochlorek węgla, czterohydrofuran, metyloetyloketon, octan etylu.

W odróżnieniu od znanego uprzednio produktu, polinadfluoropropylen wytworzony według opisanego sposobu wykazuje krystaliczność w badaniu promieniami X. Odległość między płaszczyznami siatki krystalicznej, ustalona na widmie proszku jest podana w następującej tablicy. Odległości między płaszczyznami siatki krystalicznej są ustalone na podstawie widma proszku, rejestrowanego za pomocą licznika Geigera.

Widmo proszków nadfluoropropylenu

intensywność	d (Å)
bardzo mocna	6,14
średnia	5,10
bardzo słaba	4,20
słaba	3,53
średnia (rozproszona)	2,20

Temperatura topnienia kryształów, oznaczona za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego na próbkach surowego polisześciofluoropropylenu otrzymanego wprost przez polimeryzację jest wyższa od 110°C.

Stopiony polimer po ochłodzeniu wykazuje dobrą szybkość rekryształizacji.

Charakteryzowanie polisześciofluoropropylenu jest łatwe przez porównanie widma absorpcyjnego podczerwieni w strefach wibracji wiązań węgiel-fluor (fig. 1, krzywa a, linia ciągła). Bardziej charakterystyczne wierzchołki absorpcyjne występują przy częstotliwościach 1290, 1270, 1120 (wygięcie) 1090, 1080, 1030, 1010 cm^{-1} . Fig. 1 przedstawia odnośny wykres.

Przy zastosowaniu układów katalitycznych, w warunkach procesu według wynalazku, czterofluoroetylen daje stałe polimery o wysokiej krystaliczności i wysokiej temperaturze topnienia kryształów, praktycznie nierozpuszczalne w zwykłe stosowanych rozpuszczalnikach. Stosując w polimeryzacji mieszanin czterofluoroetylen z wyższymi nadfluoroolefinami, takimi jak nadfluoropropylen, takie same warunki jak do polimeryzacji czterofluoroetylen lub nadfluoropropylenu otrzymuje się kopolimery o właściwościach zmieniających się w szerokich granicach w zależności od składu polimeru. Przez zmniejszenie ilości połączonych jednostek czterofluoroetylen zmniejsza się również krystaliczność, temperatura topnienia kryształów, temperatura mięknienia i lepkość w stanie stopionym kopolimeru, podczas gdy rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych wzrasta.

Sposób polimeryzacji, będący przedmiotem wynalazku jest szczególnie pożyteczny również wskutek tego, że umożliwia otrzymywanie polimerów lub kopolimerów także tylko z częściowo fluorowanych olefin. Na przykład z 3,3,3-trójfleurpropylenu otrzymuje się polimer w postaci białego proszku, który można formować w przezroczyste płyty.

Poli-3,3,3-trójfleurpropylen jest nierozpuszczalny i nie pęcznieje nawet w gorących węglowodorach alifatycznych, praktycznie jest nierozpuszczalny w CCl_4 , benzenie eterze etylowym, rozpuszcza się nieco w niektórych organicznych rozpuszczalnikach, takich jak na przykład czterohydrofuran, aceton i wyższe ketony.

Poli-3,3,3-trójfleurpropylen można łatwo scharakteryzować za pomocą jego widma absorpcyjnego w podczerwieni w strefie wibracji wiązań węgiel-fluor. Najbardziej charakterystyczne wierzchołki absorpcyjne są przy częstotliwościach 1250, 1165, 1190, 1020 cm^{-1} .

Na fig. 1 (krzywa b, linia kropkowana) jest podany odnośny wykres.

Katalizator stosowany w sposobie według wy-

nalazku, składający się z kompleksu związków metaloorganicznych pierwiastka silnie elektrodatniego i związków tytanu lub wanadu, może znaleźć nowe i ważne zastosowanie w wytwarzaniu szeregu zawierających fluor kopolimerów, otrzymywanych przez kopolimeryzację całkowicie lub częściowo fluorowanych olefin ze sobą lub z innymi monomerami chlorowcowanymi lub niechlorowcowanymi. Produkty kopolimeryzacji mają nowe właściwości, które można w pożądanym sposób zmieniać w zależności od stosowanego monomeru i stosunku komonomerów.

Metody stosowane do wytwarzania niektórych związków stosowanych jako składniki katalizatora nie są opisane w literaturze.

Sposób wytwarzania $\text{Ti}(\text{O-izo-C}_2\text{H}_7)_2 (\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$ jest następujący:

Do kolby trójszyjnej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w boczny wpust do wprowadzania azotu, mieszało mechaniczne, wkraplacz i nasadkę destylacyjną z kolumną Vigreux o wymiarach 150 X 10 mm, zawierającej 14,2 ml $\text{Ti}(\text{O-izo-C}_3\text{H}_7)_4$ (0,05 mola), dodaje się powoli kroplami 9,7% $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COCH}_3$ (0,1 mola). Reakcję egzotermiczną utrzymuje się w temperaturze 70°C, po czym podnosi się temperaturę do 110–130°C i usuwa alkohol izopropylowy przez destylację.

Otrzymany produkt destyluje się w temperaturze 107–110°C (10^{-4} mm Hg), gęstość jego wynosi $d_4^{20} = 1,08$, zabarwienie jest jasnożółte.

Sposób wytwarzania $\text{Al}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_4\text{H}_9\text{F}_9)\text{Cl}$ jest następujący:

Do 5 ml $\text{Al}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ (0,025 mola) w 40 ml benzenu umieszczonego w trójszyjnej kolbie na 100 ml wypełnionej suchym azotem i zaopatrzonej w mechaniczne mieszało, wkraplacz i nasadkę destylacyjną z kolumną Vigreux o wysokości 150 mm, dodaje się kroplami powoli 3,25 ml $\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ w ciągu jednej godziny w temperaturze 20°C. Po ogrzewaniu do wrzenia przez 1 godzinę rozpuszczalnik i izobutan odparowuje się, po czym $\text{Al}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_4\text{H}_9\text{F}_9)\text{Cl}$ oddestylowuje się w temperaturze 95–96°C (10^{-4} mm Hg) w postaci bezbarwnej cieczy, o gęstości $d_4^{20} = 1,34$ i zawartości Cl = 11,6% (teoretycznie 11,8%).

Sposób wytwarzania $\text{Ti}(\text{O-izo-C}_3\text{H}_7)(\text{O-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CFH-CH}_3)_3$ jest następujący:

W aparaturze stosowanej do wytwarzania $\text{Ti}(\text{O-izo-C}_3\text{H}_7)_2 (\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ dodaje się roztwór 7 ml $\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_2\text{-CH}_2\text{CH}$ w 10 ml benzenu do roztworu 3 ml $\text{Ti}(\text{O-izo-C}_3\text{H}_7)_4$ w 10 ml benzenu i utrzymuje się temperaturę taką, żeby mieszanina benzenu i alkoholu mogła destylować. Pozostałość rozcieńcza się dwukrotnie porcjami po 10 ml benzenu, które za każdym razem odparowuje się, a wreszcie odparowuje się również nadmiar fluorowanego alkoholu.

Następnie produkt reakcji destyluje się, zbierając frakcje w temperaturze 105–107°C (10^{-4} mmHg) w postaci bardzo lekkiej bezbarwnej cieczy, o zawartości Ti = 7,4% (teoretycznie 7,37%).

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczenia jego zakresu.

Przykład I. Roztwór 1,45 g czteroizopropanolanu tytanu w 10 ml chlorku metylenu wprowadza się w atmosferze azotu do szklanej kolby na 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną. Następnie wkrapla się roztwór 0,02 mola w 10 ml chlorku metylenu, w ciągu 10 minut w temperaturze 40°C.

17 ml utworzonej brązowej zawiesiny umieszcza się bez dostępu powietrza w szklanej fiołce, którą w atmosferze azotu zatapia się i umieszcza w termostatycznej kąpeli w temperaturze 60°C na okres 15 minut. Po oziębieniu zawartości fiołkę wprowadza się do wahadłowego autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 330 ml, z którego uprzednio usunięto powietrze. Następnie wprowadza się 230 g monomerycznego części fluoropropylenu. Polimeryzację prowadzi się 15 dni w temperaturze 30°C i w ciągu 9 dni w temperaturze 40°C.

Po tym okresie czasu, nieprzereagowany monomer odzyskuje się i zawartość autoklawu wlewa do nadmiaru metanolu zakwaszonego kwasem azotowym.

Wytrącony polimer oddziela się, przemywa metanolem i suszy w temperaturze 60°C w wysokiej próżni.

Otrzymuje się 3,10 g stałego polinadfluoropropylenu w postaci białego proszku. Polimer wykazuje postać krystaliczną w badaniu promieniami X.

Temperaturę, w której występuje całkowite zniknięcie krystaliczności, oznaczono w mikroskopie polaryzacyjnym o gorącej płytce; wynosi ona 110–115°C.

1 g polinadfluoropropylenu, otrzymanego jak wyżej opisano, rozpuszcza się w gorącym czterochlorku węgla. Roztwór odsącza się i wlewa podczas mieszania do 100 ml metanolu. Temperatura topnienia 130–135°C. Otrzymany polimer poddaje się ekstrakcji wrzącym n-heptanem, nierozpuszczalną frakcją oddziela się.

Końcowa temperatura topnienia tej frakcji wynosi 170–175°C.

Przykład II. 20 ml CH_2Cl_2 zawierającego 10×10^{-3} mola $\text{Ti}(\text{O-izo-C}_3\text{H}_7)_4$, do którego dodano podczas mieszania 20 ml CH_2Cl_2 zawierającego rozpuszczone w nim 35×10^{-3} mola $\text{Al}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ wprowadza się do szklanej fiołki na 50 ml w atmosferze suchego azotu, w temperaturze pokojowej. Fiołkę zatapia się i ogrzewa w termostatycznej kąpeli do temperatury 60°C w ciągu 30 minut. Następnie fiołkę oziębia się do temperatury pokojowej i otwiera w atmosferze azotu, strzykawką wyciąga się 4 ml utworzonej brązowo-czerwonej zawiesiny i wprowadza do szklanej fiołki na 15 ml, suszy i utrzymuje w atmosferze azotu. W tej fiołce, po oziębieniu do temperatury –80°C kondensuje się 6 g monomerycznego nadfluoropropylenu. Fiołkę zatapia się i polimeryzację prowadzi się 210 godzin w temperaturze 50°C. Po zakończeniu reakcji fiołkę otwiera się i utworzony polimer wytrąca nadmiarem metanolu, po czym przemywa

metanolem, zakwasza azotowym kwasem i suszy w próżni do stałej wagi.

Otrzymuje się 0,15 g stałego białego polimeru rozpuszczalnego w chlorowanym węglowodorze (np. CCl_4), wytrącającego się w metanolu. Polimer można formować w temperaturze około 100°C w przezroczyste płytki.

W badaniu promieniami X wykazuje wysoki stopień krystaliczności (więcej niż 30–40% polimeru krystalicznego).

Przykład III. 1,5 ml katalitycznej zawiesiny wytworzonej jak w poprzednim przykładzie umieszcza się w szklanej fiołce na 15 ml, w atmosferze suchego azotu. Katalizator ten utworzony z monochloru dwuizobutyloglinu i z mieszaniny alkoholu tytanu i acetyloacetonianu wanadylu, otrzymuje się przez dodanie małych ilości acetonianu wanadylu do katalizatora z przykładu II.

Następnie dodaje się 5 ml CH_2Cl_2 zawierającego $0,5 \times 10^{-3}$ acetyloacetonianu wanadylu i po oziębieniu fiołki do temperatury –80°C i zastosowaniu próżni, 5 g nadfluoropropylenu kondensuje się. Fiołkę zatapia się utrzymuje w temperaturze 30°C w ciągu 280 godzin.

Na koniec zwykłymi sposobami otrzymuje się 0,10 g stałego polinadfluoropropylenu, który wykazuje krystaliczność w badaniu promieniami X.

Przykład IV. $2,0 \times 10^{-3}$ mola czteroizopropanolanu tytanu rozpuszczonego w 5 ml chlorobenzenu i $5,0 \times 10^{-3}$ mola dwuchloru izobutyloglinu w 10 ml chlorobenzenu wprowadza się w atmosferze azotu, w temperaturze pokojowej do szklanej fiołki na 30 ml.

Fiołkę oziębia się do temperatury –80°C i kondensuje w niej 10 g monomerycznego nadfluoropropylenu w temperaturze 25°C w ciągu 12 dni. Następnie oziębia się do temperatury –80°C, otwiera i zawartość wlewa do nadmiaru metanolu zakwaszonego kwasem solnym. Polimer oddziela się, przemywa metanolem i suszy w próżni. Otrzymuje się 90 g stałego białego produktu, wykazującego postać krystaliczną w badaniu promieniami X. Temperatura topnienia kryształów wynosi 113–114°C.

Przykład V. 6 ml chlorku metylenu zawierającego 0,22 g czteroizopropanolanu wprowadza się w atmosferze suchego azotu w temperaturze 40°C do szklanej fiołki na 20 ml. Dodaje się roztwór $\text{AlCl}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2$ w chlorku metylenu ażeby osiągnąć stosunek molowy Al/Ti 3,8. W sumie fiołka zawiera 12 ml rozpuszczalnika. Fiołkę oziębia się do temperatury ciekłego powietrza i po zastosowaniu próżni kondensuje się w niej 3,9 g czteronadfluoroetyleny. Fiołkę zatapia się i utrzymuje w temperaturze 15°C w ciągu 254 godzin. Na końcu tego okresu czasu oziębia się fiołkę ciekłym powietrzem i otwiera, nieprzereagowany monomer usuwa się. Zawartość fiołki wlewa się do nadmiaru metanolu zakwaszonego kwasem azotowym.

Wydzielony polimer oddziela się, przemywa metanolem i suszy w próżni w temperaturze 70°C aż do stałej wagi. Otrzymuje się 0,24 g policzterofluoroetyleny. Polimer jest białym stałym pro-

duktem nierozpuszczalnym w czterochlorku węgla, toluenie, cykloheksanonie, wrzącym czterohydro-naftalenie i wykazującym bardzo znaczną krystaliczność (powyżej 50%) w badaniu promieniami X.

Przykład VI. 4 ml katalitycznej zawiesiny wytworzonej jak opisano w przykładzie II umieszczona się w szklanej fiołce na 20 ml w atmosferze azotu. Następnie fiołkę oziębia się do temperatury ciekłego powietrza, stosuje się próżnię i 6 g nadfluoropropylenu i 4 g czterofluoroetyleny kondensuje się w niej tak, ażeby otrzymać równoważnikową mieszaninę dwóch fluoroolefin.

Fiołkę zatapia się i utrzymuje w temperaturze 15°C w ciągu 254 godzin. Po tym okresie czasu otwiera się i w znany sposób oddziela bezpostaciowy produkt, częściowo żywicowaty po wysuszeniu.

Produkt rozpuszcza się słabo w zwykłych rozpuszczalnikach poli-(nadfluoropropylenu) i można go formować w przeźroczyste płyty w temperaturze poniżej 100°C. Analiza widma absorpcyjnego w podczerwieni potwierdza obecność w łańcuchu monomerycznych jednostek pochodzących z obu nadfluorowanych olefin.

Przykład VII. 3×10^{-3} mola czteroizopropanolanu tytanu i $7,5 \times 10^{-3}$ mola monochloru dwuizobutyloglinu rozpuszczonego w 8 ml n-heptanu wprowadza się w temperaturze pokojowej do szklanej fiołki na 20 ml w atmosferze azotu. Po oziębieniu kondensuje się w niej 6 g czterofluoroetyleny i 6 g nadfluoropropylenu tak, żeby otrzymać mieszaninę monomerów składających się z 60% mowych nadfluoroetyleny.

Fiołkę zatapia się i utrzymuje w temperaturze 10°C w ciągu 600 godzin. Na koniec w zwykły sposób otrzymuje się 0,11 g stałego polimeru, który można formować w przeźroczyste płyty i który wykazuje krystaliczność w badaniu promieniami X. Badanie widma absorpcyjnego w podczerwieni potwierdza jednoczesną obecność połączonych jednostek obu fluoroolefin.

Przykład VIII. 5 ml CH_2Cl_2 0,13 mola chloru dwuizobutyloglinu i 0,085 czteroizopropanolanu tytanu wprowadza się do szklanej fiołki na 15 ml w atmosferze suchego azotu. Fiołkę zatapia się i ogrzewa do temperatury 60°C w ciągu 10 minut.

W tym samym zasobniku otwartym po oziębieniu do temperatury -80°C, kondensuje się 3,5 g monomeru 3,3,3-trójfluoropropylenu. Fiołkę zatapia się i ogrzewa do temperatury 40°C w ciągu 7 dni. Na końcu po oziębieniu do temperatury -80°C i otwarciu fiołki, nieprzereagowany monomer usuwa się i utworzony polimer koaguluje metanolem zakwaszonym kwasem azotowym. Następnie odsacza, przemywa metanolem i suszy w próżni do stałej wagi: otrzymuje się 0,25 g poli-(3,3,3-trójfluoropropylenu-1) w postaci białego proszku, który można formować w temperaturze około 100°C w przeźroczyste płytki.

Przykład IX. Prowadzi się proces jak w poprzednim przykładzie, stosując jako katalizator

reagenty $0,25 \times 10^{-3}$ mola acetyloacetonianu wanadylu i $0,75 \times 10^{-3}$ mola chloru etoksyetyloglinu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$.

Polimeryzacja daje 0,25 g poli-(3,3-trójfluoropropenu) o właściwościach podobnych do właściwości polimeru otrzymanego w poprzednim przykładzie.

Przykład X. W warunkach podobnych do podanych w dwóch poprzednich przykładach, prowadzi się polimeryzację stosując jako katalityczne reagenty $0,5 \times 10^{-3}$ mola acetyloacetonianu wanadylu i $1,5 \times 10^{-3}$ mola fluorku dwuetyloglinu.

Otrzymuje się 0,35 g białego poli-(3,3,3-trójfluoropropenu-1), nierozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie i w gorącym metyletyloketonie i 0,16 g polimeru w konsystencji półstałej rozpuszczalnego w gorącym metanolu.

Przykład XI. 5 ml heptanu zawierającego w roztworze 0,40 g czteroizopropanolanu tytanu i 5 ml roztworu chloru dwuizobutyloglinu w n-heptanie, w stosunku molowym $\text{Al/Ti} = 7,5$ wprowadza się do szklanej fiołki na 30 ml w atmosferze azotu w temperaturze pokojowej. W fiołce oziębionej do temperatury -80°C kondensuje się 7,5 g sześciofluoropropylenu i 4,6 g chloru winylu. Mieszanina monomerów zawiera 40% molowych C_3F_6 . Fiołkę zatapia się w próżni i utrzymuje w temperaturze 36°C w ciągu 68 godzin.

Na końcu odzyskuje się w zwykły sposób 1,4 g polimeru w postaci białego proszku.

Z analizy wynika, że zawiera on 53,6 g chloru i 4,6% fluorku, odpowiada to zawartości około 6% wagowych nadfluoropropylenu połączonych w kopolimer.

Kopolimer wykazujący w badaniu promieniami X pewien stopień krystaliczności, rozpuszcza się w czterohydrofuranie, chloroformie, toluenie, alifatycznych ketonach, estrach itd. Lepkość istotna oznaczona w cykloheksanonie w temperaturze 30°C wynosi $[\eta] = 0,45 \text{ 100 cm}^3/\text{g}$.

Produkt można formować w przeźroczyste płytki, gdy prasuje się go między dwiema płytami w temperaturze wyższej od 150°C.

Przykład XII. Katalityczną zawiesinę przygotowuje się w szklanej fiołce na 20 ml w temperaturze 40°C przez zmieszanie w atmosferze obojętnego gazu 0,050 g czteroizopropanolanu tytanu i 0,22 g chloru dwuizobutyloglinu w 2 ml chloru metylenu. Fiołkę oziębia się do temperatury -80°C i 6,2 g 3,3,3-trójchloropropenu-1, i 6,7 g 3,3,3-trójfluoropropenu-1 wprowadza się do otrzymanej mieszaniny monomerów zawierającej około 60% molowych 3,3,3-trójfluoropropenu-1.

Fiołkę zatapia się i umieszcza w termostatycznej kąpieli o temperaturze 36°C na 10 dni.

Po zakończeniu reakcji w zwykły sposób otrzymuje się 0,95 g białego polimeru, który można prasować w przeźroczyste płytki i który w badaniu promieniami X jest bezpostaciowy. Analiza chloru-fluorku wykazuje, że kopolimer zawiera 24% molowych połączonych 3,3,3-trójfluoropropenu-1 i 78% molowych połączonych 3,3,3-trójfluoropropenu.

Przykład XIII. Katalizator wytwarza się w szklanej fiołce na 20 ml w temperaturze 40°C w atmosferze suchego azotu, przez reakcję 2×10^{-3} mola czterometylan tytanu i 6×10^{-3} mola chlorku dwuizobutyloglinu w obecności 5 ml chlorku metylenu. W fiołce oziębionej do temperatury -80°C kondensuje się 4,2 g mieszaniny składającej się z 60% molowych chlorku winylu i 40% molowych 3,3,3-trójfliuoropropylenu. Fiołkę zatapia się i kopolimeryzację prowadzi w temperaturze 40°C w ciągu 8 dni podczas mieszania.

Po zakończeniu reakcji w zwykły sposób otrzymuje się 2,1 g kopolimeru który, jak wynika z analizy zawiera 88% wagowo chlorku winylu i 12% 3,3,3-trójfliuoropropylenu.

Kopolimer nie rozpuszcza się w eterze, czterochlorku węgla, n-heptanie, a rozpuszcza się w gorącym czterohydrofuranie i benzenie. Można go na gorąco sprasowywać w przezroczyste płytki.

Przykład XIV. 10 ml chlorku metylenu 2×10^{-3} mola czteroizopropanolan tytanu i 6×10^{-2} mola chlorku dwuizobutyloglinu wprowadza się w atmosferze azotu w temperaturze 40°C podczas mieszania do urządzenia reakcyjnego, składającego się ze szklanej kolby o pojemności 50 ml zaopatrzonej w wkraplacz, mieszadło i chłodnicę zwrotną. Utworzoną zawiesinę katalityczną utrzymuje się w powolnym wrzeniu chlorku metylenu w ciągu 15 minut, po czym oziębia się do temperatury 20°C i wprowadza 10 ml α,β,β -trójfliuorostyrenu jako monomeru.

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze pokojowej w ciągu 5 dni, po czym zatrzymuje przez wprowadzenie nadmiaru metanolu zakwaszonego kwasem azotowym. Skoagulowany polimer odsącza się, przemywa metanolem i suszy w próżni w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 1,12 g poli(α,β,β -trójfliuorostyrenu w postaci białego proszku, który można prasować w kruche, przezroczyste płytki, w temperaturze wyższej od 180°C.

Przykład XV. $0,5 \times 10^{-3}$ mola czteroizopropanolan tytanu 3 ml chlorku metylenu i $1,5 \times 10^{-3}$ mola chlorku dwuizobutyloglinu wprowadza się do fiołki na 10 ml w atmosferze azotu w temperaturze 40°C.

Fiołkę oziębia się do temperatury -80°C i kondensuje 2,1 g monomerycznego 2-fluoropropylenu. Następnie fiołkę zatapia się i polimeryzację kontynuuje w ciągu 2 dni w temperaturze 20°C. Po tym okresie czasu w zwykły sposób odzyskuje się 0,25 g białego stałego polimeru, nierozpuszczalnego w metanolu i czterochlorku węgla.

Przykład XVI. 1×10^{-3} mola $(C_5H_7O_2)_2Ti(O-izo-C_3H_7)_2$ (dwuacetyloacetonian dwuizopropylotytanu), rozpuszczonego w 2,5 ml chlorku metylenu wprowadza się w atmosferze suchego azotu do szklanej fiołki o pojemności 20 ml.

3×10^{-3} mola $Al(izo-C_4H_9)_3 \cdot (O \cdot CH_2 - CF_2 - CFH - CF_3)Cl$ (1,1,3-trójhdroksześcieofluorobutanolan chlorku izobutyloglinu) rozpuszczonego w 2,5 ml chlorku etylenu dodaje się w temperaturze 40°C.

Fiołkę oziębia się do temperatury -80°C i wprowadza 2,5 g nadfluoropropylenu. Fiołkę zatapia się i utrzymuje w ciągu 7 dni zanurzoną w kąpeli, w temperaturze 40°C. Po tym okresie fiołkę oziębia się, otwiera i zawartość jej wlewa do nadmiaru metanolu zakwaszonego kwasem solnym.

Po odsączeniu, przemyciu gorącym metanolem i wysuszeniu otrzymuje się 0,11 g polinadfluoropropylenu w postaci białego proszku. Polimer wykazuje znaczną krystaliczność w badaniu promieniami X i ma temperaturę topnienia kryształów (temperatura, w której występuje całkowite zniknięcie krystaliczności) wyższą od 135°C.

Przykład XVII. Stosuje się w warunkach z przykładu XVI katalizator otrzymany z 1×10^{-3} mola $Ti(O-izo-C_3H_7) \cdot (OCH_2 - CF_2 - CFH - CF_3)_3$ i 2×10^{-3} mola $Al(izo-C_4H_9)_3$.

Otrzymuje się 0,12 g polinadfluoropropylenu o temperaturze topnienia kryształów wyższej od 130°C.

Przykład XVIII. Stosuje się w warunkach z przykładu XVI katalizator otrzymany z 1×10^{-3} mola $TiCl(O-izo-C_3H_7)_3$ i 2×10^{-3} mola $Al(izo-C_4H_9)_3$. Otrzymuje się 0,10 g krystalicznego polinadfluoropropylenu jako pozostałości z ekstrakcji metanolem w temperaturze wrzenia.

Przykład XIX. Do kolby szklanej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w mieszadło i wkraplacz do wprowadzania reagentów utrzymywanej w atmosferze suchego azotu i zawierającej 0,07 g $VO(C_5H_7O_2)_2$ (acetyloacetonianu wanadylu) rozpuszczonego w 5 ml chlorku metylenu dodaje się powoli roztwór $Al(izo-C_4H_9)_2F$ w chlorku metylenu w temperaturze pokojowej podczas mieszania tak, żeby stosunek molowy Al/V wynosił 3, a całkowita objętość — 8 ml.

Mieszanie utrzymuje się w temperaturze 40°C w ciągu 15 minut, po czym zawartość kolby wprowadza się w atmosferze obojętnego gazu do szklanej fiołki o pojemności 20 ml.

Po oziębieniu do temperatury ciekłego azotu, wprowadza się do fiołki 2,0 g fluorku winylu za pomocą destylacji. Fiołkę zatapia się i zanurza w kąpeli utrzymywanej w temperaturze 20°C w ciągu 300 godzin. Zawartość fiołki wlewa się do nadmiaru metanolu, zakwaszonego małą ilością kwasu azotowego.

Po pozostawieniu na kilka godzin wytrącony polimer odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Otrzymuje się 0,45 g fluorku poliwinylu w postaci białego proszku. Polimer wykazuje znaczną krystaliczność (powyżej 50%) w badaniu promieniami X i można z niego formować w temperaturze 200—250°C przezroczyste płytki.

Przykład XX. Katalizator wytworzony w temperaturze 40°C według metody z poprzedniego przykładu, z 1×10^{-3} mola acetyloacetonianu wanadylu w 3×10^{-3} mola N,N -dwumetyloformamidu wprowadza się w atmosferze obojętnego gazu do kolby metalowej o pojemności 50 ml.

Następnie wprowadza się 4,5 g fluorku winylu za pomocą destylacji w niskiej temperaturze.

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 40°C w ciągu 90 godzin. Za pomocą zwykłych sposobów oddzielania otrzymuje się 2,2 g białego fluorku poliwinylu, nierozpuszczalnego we wrzącym metanolu, o lepkości istotnej 0,13 (100 cm³/g) (oznaczanej w cykloheksanonie, w temperaturze 135°C).

Polimer poddaje się szeregowi ekstrakcji różnymi rozpuszczalnikami, w temperaturze wrzenia.

Temperatura topnienia kryształów różnych frakcji ekstrahowania, oznaczona w mikroskopie polaryzacyjnym, jest podana w następującej tablicy:

Rozpuszczalnik	frakcja %	temperatura topnienia kryształów w °C
etanol	10	125 — 130
czterohydrofuran	40	140 — 145
cykloheksanon w temperaturze 100°C	20	185 — 190
pozostałość (rozpuszczalna w cykloheksanonie w temperaturze 135°C).	30	202 — 207

Więca dyfrakcyjne promieni X różnych frakcji fluorku poliwinylu wykazują, że krystaliczność wzrasta znacznie ze wzrostem temperatury topnienia.

Przykład XXI. 0,04 g acetyloacetonianu wanadylu rozpuszczonego w 2 ml CH₂Cl₂ wprowadza się w atmosferze obojętnego gazu do szklanej fiołki o pojemności 20 ml w temperaturze pokojowej po czym dodaje się 2 ml tego samego rozpuszczalnika zawierającego 0,75 × 10⁻³ mola rozpuszczonego Al(izo-C₄H₉)(O-izo-C₄H₉)Cl.

Reakcja dwóch składników katalizatora zostaje przeprowadzona przez utrzymywanie zawartości fiołki podczas mieszania w ciągu 15 minut w temperaturze 40°C, po czym destyluje się do fiołki oziębionej ciekłym powietrzem 1 g fluorku winylu.

Fiołkę zatapia się i utrzymuje w temperaturze 20°C w ciągu 240 godzin. Po tym czasie w zwykły sposób otrzymuje się 0,4 g fluorku poliwinylu w postaci białego proszku, który można odlewać w przezroczyste płytki w temperaturze wyższej od 200°C.

Przykład XXII. Prowadząc proces jak w poprzednim przykładzie lecz stosując jako organiczny związek glinu fluorek izobutyloizobutanolu glinu (Al(izo-C₄H₉)(O-izo-C₄H₉)·F), otrzymuje się 0,5 g polimeru nierozpuszczalnego w metanolu i nierozpuszczalnego do 75% we wrzącym czterohydrofuranie.

Przykład XXIII. 2,5 ml chlorku metylenu zawierającego 5 × 10⁻³ mola acetyloacetonianu wanadylu i 2,5 ml tego samego rozpuszczalnika, zawierającego 1,5 × 10⁻³ mola Al·F·(izo-C₄H₉)·

(OCH₂-CF₂-CHF-CF₃) miesza się w atmosferze obojętnego gazu w temperaturze pokojowej w szklanej fiołce o pojemności 20 ml.

Reakcja pomiędzy dwoma katalitycznymi reagentami kończy się podczas ogrzewania do temperatury 40°C w ciągu 15 minut, po czym fiołkę oziębia się do temperatury ciekłego azotu i wprowadza 2 g fluorku winylu za pomocą destylacji.

Fiołkę zatapia się i polimeryzację prowadzi w temperaturze 20°C w ciągu 240 godzin.

W końcu w zwykły sposób otrzymuje się 0,6 g fluorku poliwinylu, jako pozostałość po ekstrakcji wrzącym metanolem.

70% tego polimeru nie rozpuszcza się w gorącym czterohydrofuranie i ma temperaturę topnienia kryształów wynoszącą 205—207°C.

Przykład XXIV. W autoklawie o pojemności 100 ml wytwarza się katalizator w temperaturze 40°C z 0,27 g acetyloacetonianu wanadylu i wprowadza się 3 × 10⁻³ mola Al(izo-C₄H₉)·(O-izo-C₄H₉)Cl w 20 ml chlorku metylenu, po czym wprowadza się fluorek winylu do autoklawu, aż ciśnienie osiągnie 15 atm.

Zawartość autoklawu utrzymuje się w temperaturze pokojowej w ciągu 3 dni mieszając, przy czym ciśnienie powoli spada do 8 atm. Na koniec usuwa się pozostały gaz, zawartość autoklawu wlewa się do metanolu zakwaszonego HNO₃, odsącza i przemywa metanolem. Po osuszeniu otrzymuje się 1,9 g fluorku poliwinylu, wykazującego znaczną krystaliczność w badaniu promieniami X. Surowy polimer ma lepkość istotną (100 cm³/g) w cykloheksanonie, w temperaturze 135°C.

Przykład XXV. 2 ml 0,5 molowego roztworu czteroizopropanolanu tytanu w chlorku metylenu, a następnie powoli w temperaturze pokojowej, do szklanej fiołki o pojemności 20 ml w atmosferze suchego azotu, wprowadza się roztwór molowy trójizobutyloglinu w CH₂Cl₂, dopóki stosunek molowy Al/Ti nie wyniesie 2.

Zawartość fiołki utrzymuje się w temperaturze 40°C w ciągu 30 minut, po czym wprowadza się za pomocą destylacji w temperaturze pokojowej 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu.

Fiołkę zatapia się i umieszcza w kąpieli o temperaturze 40°C na przeciąg 200 godzin, po czym wylewa zawartość fiołki do zakwaszonego metanolu, odsącza, przemywa gorącym metanolem i suszy. Otrzymuje się 0,15 g białego polimeru, który można formować w przezroczyste płytki.

Przykład XXVI. 0,5 × 10⁻³ mola Ti(OCH₃)₄ i 1,5 × 10⁻³ mola Al(izo-C₄H₉)₂Cl w 4 ml chlorku metylenu umieszcza się w szklanej fiołce w temperaturze 40°C w atmosferze suchego azotu. Po 15 minutach wprowadza się 3,0 g CF₂=CF-C₄H₉, fiołkę zatapia się i prowadzi polimeryzację w temperaturze 40°C w ciągu 5 dni.

Po zakończeniu reakcji, w zwykły sposób, otrzymuje się 0,11 g poli-(1,1,2-trójfluoroheksanu-1), nierozpuszczalnego w gorącym metanolu i z któ-

rego łatwo można formować na gorąco przezroczyste, giętkie płytki.

Przykład XXVII. $0,5 \times 10^{-3}$ mola acetyloacetonianu wanadylu i $1,5 \times 10^{-3}$ mola $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9\text{)(O-izo-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}$ w 8 ml chlorku metylenu wprowadza się w reakcję w szklanej fiolce o pojemności 20 ml, w ciągu 15 minut w temperaturze 40°C w atmosferze suchego azotu.

Po oziębieniu do temperatury ciekłego azotu wprowadza się 2,0 g fluorku winylidenu za pomocą destylacji. Fiolkę zatapia się i utrzymuje w temperaturze 20°C w ciągu 10 dni po czym fiolkę oziębia się i zawartość jej wlewa do nadmiaru metanolu zakwaszonego kwasem azotowym.

Po odsączeniu, przemyciu gorącym etanolem i wysuszeniu, otrzymuje się 0,21 g fluorku poliwinylidenu w postaci białego proszku. Polymer wykazuje znaczną krystaliczność w badaniu promieniami X i ma temperaturę topnienia kryształów wyższą od 170°C . Jest rozpuszczalny w gorącym czterohydrofuranie, metyloetyloketonie, dwumetyloformamidzie i nierozpuszczalny w eterze, benzenie, n-heptanie, czterochlorku węgla i chlorku metylenu.

Przykład XXVIII. W warunkach opisanych w poprzednim przykładzie 2,0 g fluorku winylidenu poddaje się polimeryzacji w obecności katalizatora otrzymanego z $0,5 \times 10^{-3}$ mola acetyloacetonianu wanadylu i $2,5 \times 10^{-3}$ mola $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9\text{)(OCH}_2\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{)F}$ w 8 ml metylenu.

Otrzymuje się 0,25 g polimeru o właściwościach podobnych do opisanych w poprzednim przykładzie.

Przykład XXIX. 2 ml molowego roztworu acetyloacetonianu wanadylu w chlorku metylenu i 3 ml 0,5 molowego roztworu $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9\text{)(O-izo-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}$ w chlorku metylenu miesza się w szklanej fiolce o pojemności 20 ml w atmosferze suchego azotu w temperaturze pokojowej.

Następnie wprowadza się 3,5 ml CH_2Cl_2 , fiolkę oziębia się do temperatury ciekłego azotu i wprowadza 1,93 g chlorku winylu i 1,44 g fluorku winylu za pomocą destylacji, po czym fiolkę zatapia i utrzymuje w temperaturze 20°C w ciągu 7 dni. Po tym okresie czasu fiolkę oziębia się, otwiera i zawartość wlewa do nadmiaru metanolu zakwaszonego kwasem azotowym. Wytrącony polimer odsąca się, przemywa gorącym metanolem i suszy w temperaturze 50°C w próżni.

Otrzymuje się 1,9 g białego polimeru, o lepkości istotnej 0,36 g (100 cm^3/g), oznaczonej w metyloetyloketonie w temperaturze 30°C .

Analiza wykazuje, że produkt zawiera około 8% molowych połączonych jednostek fluorku winylu, reszta składa się z chlorku winylu.

Kopolimer można łatwo formować w temperaturach wyższych od $150\text{--}170^\circ\text{C}$ w przezroczyste giętkie płytki. Jest on rozpuszczalny w różnych rozpuszczalnikach takich jak czterohydrofuran, metyloetyloketon, N,N-dwumetyloformamid i nierozpuszczalny w n-heptanie, benzenie i chlorowcowanych pochodnych alifatycznych.

W widmie absorpcyjnym w podczerwieni w po-

równaniu z widmem czystego chlorku poliwinylu, obserwuje się dwie absorpcje pomiędzy $9,75$ i 10μ i przy $12,2 \mu$ pochodzącego od jednostek fluorku winylu obecnych w łańcuchu polimeru.

Przykład XXX. W warunkach opisanych w przykładzie poprzednim kopolimeryzuje się 0,031 mola chlorku winylu i 0,031 mola fluorku winylidenu. Otrzymuje się 1,7 g białego produktu, który można formować na gorąco w giętkie, przezroczyste płytki.

Analiza zawartości fluoru i chloru w produkcie wykazuje, że kopolimer składa się z 4% molowych fluorku winylidenu i 96% molowych chlorku winylu. Kopolimer ma lepkość istotną 0,19 (100 cm^3/g) oznaczoną w metyloetyloketonie w temperaturze 30°C .

Przykład XXXI. W warunkach opisanych w poprzednim przykładzie lecz rozcieńczając układ katalityczny dalszymi 5 ml chlorku metylenu polimeryzuje się 1,44 g fluorku winylu i 2,00 g fluorku winylidenu.

Otrzymuje się 0,60 g produktu nierozpuszczalnego w metyloetyloketonie. Można go formować w przezroczyste płytki. Lepkość istotna wynosi 0,12 (100 cm^3/g), oznaczona w N,N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C .

Analiza zawartości fluoru wykazuje, że kopolimer zawiera 13% molowych fluorku winylidenu.

W porównaniu z widmem absorpcyjnym w podczerwieni czystego fluorku poliwinylu, widmo otrzymanego kopolimeru wykazuje absorpcje przy $7,70$; $8,30$ i $11,35 \mu$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów fluoroolefin i kopolimerów tych olefin ze sobą i(albo) z innymi chlorowcowanymi olefinami, **znamienny tym**, że fluoroolefinę lub fluoroolefiny polimeryzuje się lub kopolimeryzuje w temperaturze od -30°C do $+150^\circ\text{C}$, korzystnie od 0° do 90°C , pod ciśnieniem od atmosferycznego do 60 atm., korzystnie pod ciśnieniem autogenicznym, w obecności katalizatora stanowiącego produkt reakcji związku glinu wybranego z grup związków o wzorach $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{X}^1$, $\text{AlR}^1\text{X}^1\text{X}^2$, $\text{Al}_2\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$, $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{OR}^3$, $\text{AlR}^1\text{OR}^2\text{OR}^3$, $\text{AlR}^1\text{X}^1\text{OR}^2$, w których R^1 , R^2 i R^3 oznaczają atomy wodoru lub takie same albo różne rodniki alkilowe, aryłowe, alkaryłowe lub cykloalkilowe, zaś X^1 , X^2 , X^3 są atomami chlorowców ze związkiem tytanu lub wana-du, który zawiera przynajmniej jeden rodnik organiczny i jest wybrany z grup o wzorach Ti(OR)_4 , $\text{Ti(OR)}_3\text{X}$, $\text{Ti(OR)(OR}^4\text{)}_3$, $\text{Ti(OR)}_2\text{A}_2$, VA_3 oraz VOA_2 , w których R oznacza niższy alkil lub arył, X oznacza chlorowiec, R^4 oznacza chlorowcowany rodnik alkilowy, a A oznacza rodnik acetyloacetonianowy, przy czym stosuje się katalizator wytworzony w środowisku cie-

kłym, którym mogą być alifatyczne, aromatyczne, cykloalifatyczne lub alkiloaromatyczne węglowodory chlorowcowane lub niechlorowcowane oraz estry, etery, amidy, pochodne nitrowe lub ich mieszaniny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związku o wzorze $AlR^1R^2OR^3$, $AlR^1(OR^2)_2$ lub $AlR^1X^1OR^2$, w którym rodnik organiczny związany z glinem przez atom tlenu zawiera jeden lub kilka atomów chlorowca korzystnie fluoru.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony z alkoholu tytanu.
4. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony z mieszaniny alkoholu tytanu z acetyloacetonianem tytanu.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony z acetyloacetonianu wanadu lub wanadyłu.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony z chlorowcoalkoholanu tytanu.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się układ katalityczny, w którym stosunek molowy związku glinu do związku tytanu albo wanadu wynosi 1—6.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że jako całkowicie fluorowane olefiny stosuje się nadfluoroetylen, nadfluoropropylen i wyższe homologi rozgałęzione, takie jak nadfluoroizobu-

ten, lub cykliczne wyższe homologi takie jak nadfluorocyklobuten, nadfluorocykloheksen, które poddaje się polimeryzacji lub kopolimeryzacji wzajemnie lub z częściowo chlorowcowaną olefiną.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że jako częściowo chlorowcowane olefiny, stosuje się zwłaszcza fluorek winylu, fluorek winylidenu, trójfluoroetylen, 2-fluoropropylen, 1,1-dwufluoropropylen, 3,3,3-trójfluoropropylen, 2,3,3,3-czterofluoropropylen, 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylen.
10. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako częściowo chlorowcowane olefiny stosuje się olefiny o wzorze $CF_2 = CF-R$, w którym R oznacza rodnik alifatyczny aromatyczny, alkiloaromatyczny, aryloalkilowy lub cykloalifatyczny, chlorowcowany lub niechlorowcowany, taki jak 1,1,2-trójfluoropropylen, α,β -trójfluorostyren, 1,2,2-trójfluoroheksen-1.
11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się częściowo lub całkowicie fluorowaną olefinę z co najmniej jedną olefiną zawierającą jeden lub więcej atomów chlorowca różnych od fluoru wybraną z grupy zawierającej chlorek winylu, chlorek winylidenu, bromek winylu, bromek winylidenu, 1,2-dwuchloroetylen, 2-chloropropylen, 3,3,3-trójchloropropylen.
12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się częściowo lub całkowicie fluorowaną olefinę z co najmniej jedną częściowo lub całkowicie chlorowcowaną olefiną, zawierającą co najmniej jeden atom chlorowca różny od fluoru, taką jak 1,1-dwuchloro-2,2-dwufluoroetylen, trójfluorochloroetylen i trójfluorobromoetylen.

