



Erfolgspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

② PATENTSCHRIFT A5

⑪

635 364

②1 Gesuchsnummer: 16854/75

③3 Inhaber:
Ceskoslovenska akademie ved, Prag 1 (CS)

②2 Anmeldungsdatum: 29.12.1975

⑦2 Erfinder:
Lubomir Lochmann, Prag 4 (CS)
Theodor Kremlík, Prag 6 (CS)
Josef Babka, Prag 6 (CS)

②4 Patent erteilt: 31.03.1983

⑦4 Vertreter:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1983

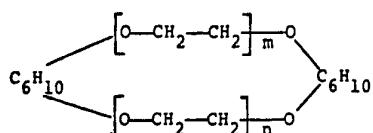
⑤4 Verfahren zur Herstellung eines alkalimetallorganische Verbindung enthaltenden gegen Einwirkungen der Luft stabilisierten Gemisches und Verwendung des nach dem Verfahren hergestellten Gemisches.

⑤5 Zur Herstellung des neuen Gemisches, das alkalimetallorganische Verbindung enthält und gegen Einwirkungen der Luft stabilisiert ist, wird von folgenden Substanzen ausgegangen:

- a) durch Polymerisation von gegebenenfalls substituiertem Äthylen erhaltenes Polymerisat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von mindestens 4'000 und/oder durch Polymerisation von Äthylenoxid oder Propylenoxid erhaltenes Polymerisat,
 - b) Alkalimetall,
 - c) Kohlenwasserstoff, der 2 bis 4 aromatische Ringe, die miteinander direkt verbunden oder kondensiert sind, enthält und
 - d) spezielles flüssiges Lösungsmittel.
- Gegebenenfalls werden zusätzlich eingesetzt:
- e) flüssiger, aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel und/oder
 - f) cyclischer Polyäther der Formel

in der $m + n = 2$ bis 10 ist.
Die Anteile und Mengenverhältnisse der verschiedenen Komponenten sind im Patentanspruch 1 definiert.

Die Gemische dienen zur oberflächlichen Aktivierung von Fluoroplasten zwecks Verklebung.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, das alkalimetallorganische Verbindung enthält und gegen Einwirkungen der Luft stabilisiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe, aus denen dieses Gemisch unter Bildung von alkalimetallorganischer Verbindung hergestellt wird, die folgenden sind:

a) durch Polymerisation von gegebenenfalls durch eine oder mehr als eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder durch eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder durch eine Phenylgruppe substituiertem Äthylen erhaltenes Polymerat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von mindestens 4000 und/oder durch Polymerisation von Äthylenoxid oder Propylenoxid erhaltenes Polymerat,

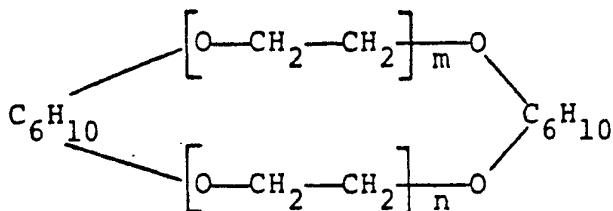
b) Alkalimetall,

c) Kohlenwasserstoff, der 2 bis 4 aromatische Ringe, die miteinander direkt verbunden oder kondensiert sind, enthält,

d) flüssiges Lösungsmittel, das aus aliphatischem Äther und/oder Äther mit in einem Ring von aliphatischem Charakter befindlichem Äthersauerstoff besteht, plus gegebenenfalls

e) flüssiger, aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel und/oder

f) cyclischer Polyäther der Formel



in der $m + n = 2$ bis 10 ist, wobei die Komponente a) in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der zur Herstellung des Gemisches verwendeten Ausgangsstoffe, die Komponente c) in einer Menge von 0,4 bis 2 Mol pro Mol der Komponente b), die Komponente d) in einer Menge von 500 bis 5000 ml pro Mol der Komponente b), die Komponente e) in einer Menge, die 0 bis 2500 ml pro Mol der Komponente b) und höchstens 50 Volumenprozent der Menge der Komponente d) beträgt, und die Komponente f) in einer Menge von 0 bis 1 Mol pro Mol der Komponente b) eingesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Lithium, Natrium oder Kalium ist.

3. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente d) aus Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dimethyläther des n-Meren von Äthylenglykol, wobei $n \leq 10$ bedeutet, ausgewählt ist.

4. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente e) Toluol oder Heptan ist.

5. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der cyclische Polyäther f) 2,3,11,12-Dicyclohexano-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadekan ist.

6. Verwendung von nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 hergestellten Gemischen zur Aktivierung der Oberfläche von Fluorkohlenstoffpolymerisaten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, das eine alkalimetallorganische Verbindung enthält und gegenüber Atmosphäreinwirkung stabilisiert ist und das für den Gebrauch für die Aktivierung der Oberfläche von Fluorkohlenstoffpolymerisaten geeignet ist.

Polytetrafluoräthylen (Teflon) und andere Fluorkunststoffe

zeichnen sich durch wertvolle physikalisch-chemische Eigenschaften, besonders durch Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und relativ hohe Temperaturen, durch extreme Elektroisoliereigenschaften und durch niedrige Reibungskoeffizienten aus.

Wegen dieser Vorteile finden sie immer breiter Verwendung, obwohl sie teurer und schwieriger zu verarbeiten sind als andere Plaste. Besonders schwierig ist es, Verbindungen von Teilen aus diesen Materialien untereinander oder mit Teilen aus anderen Materialien zu schaffen. Man kann z.B. die gebräuchlichsten auf der Elastizität von Materialien beruhenden Verfahren wegen des sogenannten «kalten Fliessens», d.h. wegen der grossen plastischen Deformationen bei der Mehrheit von Fluoroplasten durch Wirkung von äusseren Kräften, nicht anwenden. Fluorkunststoffe (Fluoroplaste) sind zwar durch heisse Luft verschweißbar, aber der Temperaturbereich der Verschweißbarkeit ist so eng, dass man dazu komplizierte spezielle Einrichtung braucht, welche sich nur bei Grossserienproduktion lohnt. Deshalb äussert sich schon mehrere Jahre die Tendenz, Fluoroplaste durch Kleben zu verbinden. Ein weiterer Anwendungsbereich der oberflächenaktivierten Fluoroplaste, hauptsächlich des Polytetrafluoräthylenes, bietet die elektrotechnische Industrie, wo z.B. das Polytetrafluoräthylene immer mehr in der Hochfrequenztechnik angewendet wird und so seine Elektroisolations-eigenschaften ausgenutzt werden. Weil bekannte Klebemittel gegenüber Fluoroplasten kleine spezifische Adhäsion aufweisen, muss man geklebte Flächen aktivieren. Die besten Ergebnisse wurden bisher durch Aktivierung mit metallorganischen Reagenzien in inerter Atmosphäre erreicht.

Eines der bekannten Verfahren der Aktivierung der Oberfläche von Polytetrafluoräthylen beruht auf der Verwendung der Tetrahydrofuranolösung von Natriumnaphthalen (US-PS Nr. 2 809 130 vom 8.10.1957), mit derer Hilfe man Polytetrafluoräthylen in ausreichendem Masse aktivieren kann. Dieses Gemisch ist aber ausserordentlich atmosphärenempfindlich und reagiert innerhalb von einigen Sekunden mit Sauerstoff und Wasser der Atmosphäre, so dass es vollkommen seine Aktivität verliert. Aus diesem Grund muss man die Aktivierung von Polytetrafluoräthylen unter Schutzatmosphäre durchführen. Dadurch werden aber die Verwendungsmöglichkeiten des angeführten Verfahrens wesentlich beschränkt, und man kann es nur für kleine Gegenstände verwenden. Auch in diesem Fall ist die Manipulation mit dem Aktivierungsgemisch sehr beschwerlich. Einen weiteren Nachteil bildet bei diesem Gemisch auch der Umstand, dass es in grösseren Mengen auf der Luft selbstentzündlich ist, so dass es bei der Havarie der Aktivierungsapparatur zu Feuer bzw. Explosion kommen kann. Es wurde deshalb eine neue Aktivierung von Teflonoberflächen gesucht, welche zwar die vorteilhaften Eigenschaften der metallorganischen Reagenzien, aber unter mehr annehmbaren Bedingungen bei ihrer Manipulation ausnutzte.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, das alkalimetallorganische Verbindung enthält und gegen Einwirkungen der Luft stabilisiert ist, ist im vorangehenden Patentanspruch 1 charakterisiert.

Die Aktivierung der Oberfläche von Polytetrafluoräthylen mit diesem Gemisch wird sehr einfach durch blosses Auftragen auf den Gegenstand in ausreichend starker Schicht (ungefähr 1 mm) durchgeführt, und man lässt ihr die nötige Zeit, die sich in der Regel zwischen 30 bis 300 Sekunden bewegt, einwirken. Bei dieser Aktivierung ist es nicht nötig, irgendeine Schutzatmosphäre aufrechtzuerhalten, denn die Zersetzung dieses Gemisches auf der Luft geht so langsam vor sich, dass seine Aktivität in ausreichendem Ausmass sogar nach einigen Stunden im Kontakt mit der Atmosphäre erhalten bleibt. Dadurch wird seine Selbstentzündlichkeit beseitigt, so dass die Manipulation mit ihm wesentlich sicherer ist. Die Herstellung des

Gemisches zur Aktivierung ist zwar sehr einfach, aber es ist vorteilhaft, sie unter Schutzatmosphäre durchzuführen. Einmal hergestelltes Aktivierungsgemisch ist dann in geschlossenen Gefässen bei der Temperatur gegen 20 °C sogar einige Monate beständig. Seine Aktivität kann man leicht kontrollieren, denn in aktivem Zustand ist sie intensiv gefärbt; in inaktivem Zustand ist sie farblos oder gelblich bis bräunlich. Das Aktivierungsgemisch kann man auch in Metalltuben abfüllen und aufbewahren. Diese Verpackungsweise ermöglicht sehr einfache bzw. wiederholte Applikationen des Aktivierungsgemisches, vor allem für einzelne Anwendungen oder für kleinere Gegenstände aus Fluoroplasten. Das angeführte Aktivierungsgemisch ist aber auch für die Serienproduktion bzw. kontinuierliche Erzeugung sehr geeignet. So kann man z.B. mit diesem Gemisch vorteilhaft unter Verwendung von sehr einfacher Einrichtung ein 30 cm breites Band aus Fluoroplast in kontinuierlichem Verfahren aktivieren. In diesem Fall ist der Verbrauch an Aktivierungsgemisch niedrig und bewegt sich in der Regel unterhalb von 50 g/m². Die Beseitigung von Resten des Aktivierungsgemisches macht keine Schwierigkeiten. Bei Serienaktivierungsverfahren bzw. kontinuierlichen Verfahren kann man das Abwaschen schon sogar mit warmem Wasser mit Zugabe von oberflächenaktiven Verbindungen und gegebenenfalls von kleiner Menge Xylol erreichen. Einzelne kleinere Gegenstände kann man vorteilhaft nach der Aktivierung mit organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Xylol, Toluol usw. abwaschen.

Die Qualität der Oberfläche von Polytetrafluoräthylen, welches mit dem Gemisch nach der Erfindung aktiviert wurde, wurde mit der Oberfläche des Polytetrafluoräthylens, welches mit der bekannten, die Tetrahydrofuranlösung von Natriumnaphthalen in Argonatmosphäre verwendenden Methode behandelt wurde (nach US-PS Nr. 2 809 130), unter sonst gleichen Bedingungen verglichen. Die aktivierte Oberflächen von Polytetrafluoräthylen wurden mit dem Klebstoff CHS-Epoxy 15 bei Verwendung des Katalysators B 3 zusammengeklebt. Die Festigkeitsprüfungen wurden nach ČSN 668 510 durchgeführt. Die erreichten Werte der Scherfestigkeit von zusammengeklebten Verbindungen bei Erwendung der bekannten Aktivierung betrugen im Mittel 42,6 kgp/cm², bei Verwendung des Aktivators nach der Erfindung wurde der mittlere Wert 43,8 kgp/cm² erreicht. Aus dem Vergleich der gefundenen Ergebnisse geht hervor, dass beide Aktivierungsmethoden praktisch zu denselben Resultaten gelangen, so dass man durch das neue Mittel eine gleichwertige Wirkung unter viel günstigeren Bedingungen und gegebenenfalls unter Umständen, unter welchen man die ursprünglichen Methoden überhaupt nicht verwenden konnte (z.B. für ausgedehnte Gegenstände), erreichen kann.

Beispiel 1

Ein Aktivierungsgemisch wurde unter Schutzatmosphäre durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Naphthalen, 40 g Polyisobutylene (Molekulargewicht ~45 000), 100 ml trockenes Tetrahydrofuran und 5 g Dicyclohexyl-18-Kronen-6-Äther gewonnen. Das hergestellte Gemisch wurde unter Luftatmosphäre auf die Oberfläche von Polytetrafluoräthylen in einer 1–2 mm starken Schicht aufgetragen und 5 Minuten lang einwirken gelassen. Danach wurden die Reste des Aktivierungsgemisches beseitigt, und es wurde die zum Kleben geeignete Oberfläche von Polytetrafluoräthylen gewonnen.

Beispiel 2

Ein Gemisch, welches auf ähnliche Weise wie im Beispiel 1

durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Naphthalen, 25 g Polystyrol (Molekulargewicht gegen 500 000) und 100 ml trockenes Tetrahydrofuran gewonnen wurde, wies bei Aktivierung der Oberfläche von Polytetrafluoräthylen ähnliche Eigenschaften auf.

Beispiel 3

Ein Gemisch, welches auf ähnliche Weise wie im Beispiel 1 durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Naphthalen, 10 11 g Polyvinylisobutyläther (K 100–200) und 100 ml Tetrahydrofuran gewonnen wurde, gab nach Wirkung auf die Oberfläche von Polytetrafluoräthylen beim Kleben ähnliche Resultate.

Beispiel 4

Ein Gemisch, welches auf ähnliche Weise wie im Beispiel 1 durch Vermengen von 0,11 Mol Kalium, 0,10 Mol Diphenyl, 25 g Polystyrol und 100 ml trockenes Tetrahydrofuran gewonnen wurde, gewährte durch Einwirkung auf die Oberfläche von 20 Polytetrafluoräthylen eine geeignete Fläche zum Kleben.

Beispiel 5

Ein Gemisch, welches ähnlich wie im Beispiel 1 durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Naphthalen, 11 g Polyvinylisobutyläther, 50 ml Toluol und 50 trockenes Tetrahydrofuran gewonnen wurde, gewährte nach Aktivierung des Polytetrafluoräthylens eine geeignete Oberfläche zum Kleben.

Beispiel 6

Ein Gemisch, welches in ähnlicher Weise wie im Beispiel 1 durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Anthracen, 25 g Polystyrol und 100 ml trockenes 1,2-Dimethoxyäthan gewonnen wurde, gab nach Aktivierung des Polytetrafluoräthylens eine geeignete Oberfläche zum Kleben.

Beispiel 7

Ein Gemisch, welches in ähnlicher Weise wie im Beispiel 1 durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Naphthalen, 13 g Polystyrol, 6 g Polyvinylisobutyläther und 100 ml Tetrahydrofuran gewonnen wurde, ergab nach Aktivierung des Polytetrafluoräthylens eine geeignete Oberfläche zum Kleben.

Beispiel 8

Ein Gemisch, welches ähnlich wie im Beispiel 2 gewonnen wurde, lieferte nach Aktivierung von Polytrifluorchloräthylen eine für Verklebung geeignete Oberfläche.

Beispiel 9

Ein Gemisch, welches auf ähnliche Weise wie im Beispiel 1 durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Naphthalen, 6 g Polyvinylisobutyläther, 120 ml trockenes Diäthyläther, und 40 ml trockenes Tetrahydrofuran hergestellt wurde, lieferte nach Aktivierung von Teflon eine für Verklebung geeignete Oberfläche.

Beispiel 10

Ein Gemisch, welches auf ähnliche Weise wie im Beispiel 1 durch Vermengen von 0,11 Mol Natrium, 0,10 Mol Naphthalen, 30 g Polystyrol, 6 g Polyäthylenoxid, 100 ml trockenes Tetrahydrofuran, 30 ml trockenes Toluol und 2,5 ml trockenes Benzin (Sp. 35–90 °C) hergestellt wurde, lieferte nach Aktivierung von Teflon eine für Verklebung geeignete Oberfläche.