



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 26 342 T2** 2009.06.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 457 505 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 214/26** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 26 342.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP02/13233**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 805 025.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/051944**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.12.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.06.2009**

(30) Unionspriorität:

2001383974	18.12.2001	JP
2002163741	05.06.2002	JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE

(73) Patentinhaber:

Unimatec Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

**KURIHARA, Satoshi, Kitaibaraki-shi, Ibaraki
319-1544, JP; FUJIHARA, Daisuke, Kitaibaraki-shi,
Ibaraki 319-1544, JP; ENOKIDA, Takashi,
Kitaibaraki-shi, Ibaraki 319-1544, JP**

(74) Vertreter:

TBK-Patent, 80336 München

(54) Bezeichnung: **FLUORIERTES TERPOLYMER**

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

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Fluor-enthaltendes Terpolymer, und insbesondere auf ein Terpolymer der Tetrafluorethylen-perfluor(alkylvinylether)-Reihe mit ausgezeichneter Transparenz und Festigkeit sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei erhöhter Temperatur, wenn es erwärmt wurde.

Stand der Technik

[0002] Verschiedene Tetrafluorethylen-perfluor(alkylvinylether)-Copolymere waren bis dato gut bekannt, und insbesondere Tetrafluorethylen-perfluor(methylvinylether)-Copolymer und Tetrafluorethylen-perfluor(propylvinylether)-Copolymer wurden gerne verwendet.

[0003] Im Fall von Tetrafluorethylen-perfluor(methylvinylether)-Copolymer, ist die Copolymerisierbarkeit von Perfluor(methylvinylether) mit Tetrafluorethylen zufriedenstellend, aber die intermolekulare Wechselwirkung von Seitenketten-Methoxygruppen per se des Copolymers ist so schwach, dass es schwierig ist, Formteile mit zufriedenstellender mechanischer Festigkeit zu erhalten. Das heißt, bei Vergleich mit Tetrafluorethylen-perfluor(propylvinylether)-Copolymer ist die mechanische Festigkeit unter den Bedingungen des gleichen Perfluor(alkylvinylether)-Gehalts und der gleichen spezifischen Schmelzviskosität nicht besser.

[0004] Im Fall von Tetrafluorethylen-perfluor(propylvinylether)-Copolymer ist andererseits die Copolymerisierbarkeit von Perfluor(propylvinylether) mit Tetrafluorethylen so gering, dass es schwierig ist, den Copolymerisationsanteil von Perfluor(propylvinylether) zu erhöhen, und somit werden gemeinhin Copolymere mit etwa 3 Gew.-% Perfluor(propylvinylether)-Gehalt verwendet. Daher hat das Copolymer eine ausgezeichnete chemische Stabilität, hat aber eine geringe Transparenz aufgrund der Kristallinität.

[0005] Selbst wenn der Comonomergehalt an Perfluor(propylvinylether) in dem Copolymer auf etwa 16 Gew.-% erhöht werden könnte, würde die Zusammensetzung, wegen der geringen Copolymerisierbarkeit des Vinylethers mit dem Tetrafluorethylen, heterogen werden und auch das Molekulargewicht würde nicht erhöht werden. Somit ist es schwierig, Formteile mit zufriedenstellender mechanischer Festigkeit und ausgezeichneter Transparenz zu erhalten.

[0006] Es ist gut bekannt, dass Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether)-Copolymer eine ausgezeichnete Transparenz und Biegeermüdungsbeständigkeit aufweist.

[0007] Wie in Beispielen von JP-B-48-20788 offenbart, kann ein Copolymer mit zufriedenstellender mechanischer Festigkeit nicht erhalten werden, wenn der Comonomergehalt an Perfluor(ethylvinylether) in dem Copolymer nicht mehr als 3 Gew.-% ist. Das bedeutet, dass im Fall eines geringen Comonomergehalts an Perfluor(ethylvinylether) die intermolekulare Wechselwirkung von Seitenketten-Ethoxygruppen per se des Copolymers so schwach ist, dass keine zufriedenstellende mechanische Festigkeit erhalten werden kann.

[0008] Auch kann, wie in Beispielen von JP-A-7-126329 offenbart, selbst wenn der Comonomergehalt an Perfluor(ethylvinylether) 7 Gew.-% ist und die spezifische Schmelzviskosität hoch ist, keine hohe mechanische Festigkeit erhalten werden, obgleich eine hohe Biegeermüdungsbeständigkeit erhalten werden kann.

[0009] Das bedeutet auch, dass in einem Bereich von geringen Comonomergehalten an Perfluor(ethylvinylether) der Beitrag von Seitenketten-Ethoxygruppen zu der Hauptkette des Copolymers so gering ist, dass keine zufriedenstellende mechanische Festigkeit erhalten werden kann.

[0010] WO 97-07147 offenbart ein Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether)-Copolymer mit einem Comonomergehalt über 17 Gew.-%, wo Erweichung bei einem höheren Comonomergehalt von 17 Gew.-% stattfindet, so dass kein Copolymer mit zufriedenstellender mechanischer Festigkeit erhalten sein wird. In diesem Fall wird das Copolymer durch Emulsionspolymerisation wie im Fall des vorgenannten JP-B-48-20788 hergestellt, und somit wird das Formteil durch färbende Einflüsse aufgrund von instabilen, von zurückbleibendem Emulgator und Ammoniumpersulfat herstammenden endständigen Gruppen, verfärbt, welches eine beträchtliche Transparenzverringerng ergibt.

[0011] Des Weiteren offenbart JP-A-2001-500906 eine Verbesserung an Transparenz durch Erhöhung des Comonomergehalts an Perfluor(ethylvinylether) auf 38 Gew.-% oder mehr, aber keine zufriedenstellende me-

chanische Festigkeit wird erhalten. In diesem Fall wird das Copolymer durch Emulsionspolymerisation hergestellt, und somit sind die vorgenannten Nachteile unvermeidbar. Ein Terpolymer aus Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether)-perfluor(methylvinylether) ist auch in der vorgenannten JP-A-2001-500906 Veröffentlichung offenbart. Auch ist in diesem Fall die intermolekulare Wechselwirkung von Seitenketten-Methoxygruppen per se des Terpolymers so schwach, dass der Beitrag des dritten Monomers Perfluor(methylvinylether) zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit selbst bei 18 Gew.-% Comonomergehalt nicht feststellbar ist, oder es wird eher die mechanische Festigkeit verschlechtert.

[0012] Das heißt, im Fall eines Copolymers aus Tetrafluorethylen mit Perfluor(propylvinylether), Perfluor(ethylvinylether) oder Perfluor(methylvinylether) ist es schwierig, gleichzeitig ausgezeichnete Transparenz und mechanische Festigkeit zu erhalten.

Offenbarung der Erfindung

[0013] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Copolymer aus Tetrafluorethylen mit Perfluor(alkylvinylethern) mit ausgezeichneter Transparenz und mechanischer Festigkeit sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei erhöhter Temperatur, wenn es erwärmt wurde, bereitzustellen.

[0014] Diese Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann erzielt werden durch ein Fluor-enthaltendes Terpolymer, welches 20–98 Gew.-% Tetrafluorethylen, 1–40 Gew.-% Perfluor(ethylvinylether) und 1–40 Gew.-% Perfluor(propylvinylether) umfasst und eine spezifische Schmelzviskosität von $0,1 \times 10^3$ – 110×10^3 Pa·s (372°C) hat.

[0015] Das Fluor-enthaltende Terpolymer weist vorzugsweise ein Comonomergewichtsverhältnis von Perfluor(propylvinylether) zu Perfluor(ethylvinylether) von 1,0 oder mehr auf.

[0016] Das Fluor-enthaltende Terpolymer umfasst 20–98 Gew.-%, vorzugsweise 45–98 Gew.-% Tetrafluorethylen, 1–40 Gew.-%, vorzugsweise 1–25 Gew.-% Perfluor(ethylvinylether) und 1–40 Gew.-%, vorzugsweise 1–30 Gew.-% Perfluor(propylvinylether).

[0017] Unterhalb des vorgenannten unteren Grenzcomonomergehalts an Perfluor(ethylvinylether) wird die Lichtdurchlässigkeit verringert sein, wohingegen oberhalb des vorgenannten oberen Grenzcomonomergehalts davon das Terpolymer erweicht sein wird und die mechanische Festigkeit wird verringert sein. Unterhalb des vorgenannten unteren Grenzgehalts an Perfluor(propylvinylether) werden die mechanische Festigkeit und die Lichtdurchlässigkeit verringert sein, wobei oberhalb des vorgenannten oberen Grenzgehalts davon die Radikalreaktivität von Perfluor(propylvinylether) gegenüber Tetrafluorethylen verringert sein wird, was eine schlechtere Copolymerisierbarkeit ergibt, und somit wird das Molekulargewicht des Terpolymers per se und die mechanische Festigkeit verringert sein.

[0018] In dem Fluor-enthaltenden Terpolymer ist ein Comonomergewichtsverhältnis von Perfluor(propylvinylether) zu Perfluor(ethylvinylether) gewöhnlich 0,2 oder mehr, aber wenn es auf vorzugsweise 1,0 oder mehr, insbesondere vorzugsweise etwa 1,0–etwa 3,0, eingestellt wird, können Formteile mit ausgezeichneter Zugfestigkeit (Reißfestigkeit) beim Bruch und Lichtdurchlässigkeitseigenschaft erhalten werden. Falls das Comonomerverhältnis gering ist, wird das Terpolymer Eigenschaften haben, ähnlich zu denen binärer Copolymere aus Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether), und die Verbesserungswirkung auf mechanische Eigenschaften, wie etwa Zugfestigkeit beim Bruch, etc. wird nicht besser sein.

[0019] Auch bezüglich der Formbarkeit ist es vorzuziehen, dass ein Comonomergewichtsverhältnis von Perfluor(propylvinylether) zu Perfluor(ethylvinylether) 1,0 oder mehr ist, wobei eine steuernde Wirkung auf ein Harzabsackungsproblem, wie es oft beim Formen von Filmen oder Röhren festgestellt wird, beachtlich sein wird. Das heißt, wenn das geschmolzene Harz aus der Düse ausgestoßen wird, wird das in geschmolzenem Zustand befindliche Harz bei Erhöhung des Comonomergehalts an Perfluor(propylvinylether), aufgrund von Verhakten von Seitenketten von Perfluorpropoxygruppen per se, weniger verformbar, was einen beachtlichen Beitrag zu einer einheitlichen Dicke von Filmen oder Röhren ergibt.

[0020] Selbst im Schmelzbruchbereich (Bereich kritischer Schergeschwindigkeit), welcher durch Erhöhung der Schergeschwindigkeit festgestellt werden kann, ist es vorzuziehen, dass das vorgenannte Comonomergewichtsverhältnis in dem Terpolymer auf 1,0 oder mehr eingestellt wird. Das binäre Copolymer aus Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether) oder das Terpolymer aus Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether)-perfluor(propylvinylether) im vorgenannten Comonomergewichtsverhältnis von weniger als 1,0 leidet in dem

Schmelzbruchbereich üblicherweise unter einer instabilen Harzflussgeschwindigkeit um die Düse. Es scheint, dass solch ein Phänomen durch Enthaken von Seitenketten des Copolymers oder des Terpolymers unter der hohen Scherbelastung begründet ist.

[0021] In dem Fall, dass das vorliegende Fluor-enthaltende Terpolymer ein Comonomergewichtsverhältnis von 1,0 oder mehr hat, kann andererseits das intermolekulare Gleiten durch Verhaken von Seitenketten-Proxymygruppen per se unterdrückt werden, wobei es dem geschmolzenen Harz ermöglicht wird, mit einer konstanten Fließgeschwindigkeit mit weniger Harzbruch zugeführt zu werden, und zu einer Verringerung von Oberflächenabblättern oder Auftreten von Schlieren während des Pressens von Sheets (Blättern) durch Spritzguss bei einer relativ hohen Schergeschwindigkeit beiträgt.

[0022] Es ist ebenfalls notwendig, dass das Fluor-enthaltende Terpolymer mit der vorgenannten Terpolymerzusammensetzung eine spezifische Schmelzviskosität von $1,0 \times 10^3$ – 110×10^3 Pa·s (372°C) hat. Unterhalb der unteren Grenze der spezifischen Schmelzviskosität kann keine zufriedenstellende mechanische Festigkeit erhalten werden, wohingegen oberhalb der oberen Grenze der spezifischen Schmelzviskosität die Formbarkeit beträchtlich verringert sein wird. Es ist auch wünschenswert, dass die Glasübergangstemperatur 20°C oder höher ist. Wenn die Glasübergangstemperatur unter 20°C ist, wird die mechanische Festigkeit bei Raumtemperatur verringert sein.

[0023] Die Copolymerisationsreaktion von Tetrafluorethylen, Perfluor(ethylvinylether) und Perfluor(propylvinylether) kann durch Lösungspolymerisation oder Lösungs-Suspensionspolymerisation durchgeführt werden, aber eine Lösungs-Suspensionspolymerisation, die Wasser als ein Medium verwendet, ist vom Standpunkt der Umsetzung, Entfernung der Polymerisationswärme oder Färbungssteuerung von Formteilen aus vorzuziehen. Ein Comonomeranteil von Perfluor(propylvinylether) mit einer geringen Copolymerisierbarkeit mit Tetrafluorethylen kann durch Lösungs-Suspensionspolymerisation effektiv erhöht werden. Das heißt, Terpolymere mit einem höheren Comonomergehalt des Perfluor(propylvinylethers) können wirtschaftlich erhalten werden. Diese Tatsache wird aus den Mengen an eingesetztem Perfluor(vinylether) und Comonomergehalten der resultierenden Copolymere oder Terpolymere klar werden, die in dem folgenden Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 7 angegeben sind.

[0024] Des Weiteren ist die Lösungs-Suspensionspolymerisation auch hinsichtlich einer Fischaugensteuerung als ein oft angetroffenes Problem beim Formen dünner Gegenstände, wie etwa Filmen vorteilhafter als die Lösungspolymerisation.

[0025] Es scheint, dass die Fischaugenbildung durch Bildung von Polytetrafluorethylen, aufgrund ungleichmäßiger Polymerisation zwischen Tetrafluorethylen und Perfluor(alkylvinylether), verursacht wird.

[0026] Fischaugensteuerung kann zu gewissem Grad durch Erhöhung der Anzahl an Umdrehungen pro Minute des Rührers bewerkstelligt werden, aber im Fall der Lösungspolymerisation ist es schwierig, die Fischaugenbildung zu steuern, weil Tetrafluorethylen das meiste der Gasphase in dem Copolymerisationsreaktor einnimmt und im Fall der Lösungspolymerisation ist das als Copolymerisationsreaktionszone dienende Lösungsmittel in direktem Kontakt mit der Gasphase, und von Zeit zu Zeit werden, aufgrund von Reaktion mit dem Polymerisationsinitiator, Tetrafluorethylenradikale gebildet. Des Weiteren nimmt das Lösungsmittel 40–90% des Reaktorgefäßvolumens ein, und die Polymerisationslösung wird mit Fortschreiten der Copolymerisationsreaktion viskoser, was eine weitere Verschlechterung der Rührereffizienz ergibt. Eine daraus folgende Verringerung der Kontaktfrequenz zwischen den Perfluor(ethylvinylether)-Radikalen und den Perfluor(propylvinylether)-Radikalen wird die Bildung von Polytetrafluorethylen, d. h. Fischaugen, erleichtern.

[0027] Im Fall der Lösungs-Suspensionspolymerisation ist andererseits das meiste des als Copolymerisationsreaktionszone dienenden Lösungsmittels mit Wasser bedeckt, und die Grenzoberfläche an Gasphasentetrafluorethylen ist kleiner als bei der Lösungspolymerisation und auch das Lösungsmittelvolumen ist ein Drittel oder weniger und die Rührwirkung ist besser als bei der Lösungspolymerisation, was eine höhere Kontaktfrequenz zwischen den Perfluor(ethylvinylether)-Radikalen und den Perfluor(propylvinylether)-Radikalen und eine leichtere Steuerung von Fischaugenbildung ergibt.

[0028] Im Fall der Emulsionspolymerisation, werden andererseits Formteile durch den Einfluss von instabilen, aus zurückbleibendem Emulgator und Ammoniumpersulfat herstammenden, endständigen Gruppen verfärbt sein, welches eine beträchtliche Transparenzverringerng ergibt.

[0029] Bei der Lösungs-Suspensionspolymerisation werden, soweit in Mischsystemen mit Wasser verwen-

det, Fluorchlorkohlenwasserstoff, Fluorkohlenwasserstoff, Perfluorkohlenwasserstoff als ein wasserunlösliches oder schwer wasserlösliches Lösungsmittel verwendet, unter welchen Fluorkohlenwasserstoff oder Perfluorkohlenwasserstoff mit einem geringen Ozonabbaukoeffizienten vom Standpunkt der Vermeidung globaler Umweltverschmutzung aus bevorzugt ist. Ein Mischverhältnis des Lösungsmittels zu Wasser hängt von Polymerisationstemperatur, Polymerisationsdruck, einer einzusetzenden Menge an Perfluor(alkylvinylbenzol), etc ab.

[0030] Ein Polymerisationsinitiator der Diacylperoxid-Reihe wird in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise verwendet. Ein Kettenübertragungsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung beinhaltet Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, unter welchen Methanol vorzuziehen ist.

[0031] Eine Polymerisationsreaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 15°–etwa 80°C unter einem Druck von etwa 0,3–etwa 1,0 MPa durchgeführt. Um solche Druckbedingungen beizubehalten, ist es vorzuziehen, eine zusätzliche Beschickung einer Mischung der drei Monomerkomponenten kontinuierlich oder satzweise zuzuführen, nachdem die anfängliche Beschickung der drei Monomerkomponenten zugeführt wurde. Nach dem Ende der Reaktion werden nicht abreagierte Gase aus dem Druckreaktorgefäß gespült und dann wird die Reaktionsproduktmischung aus dem Druckreaktorgefäß entnommen, gefolgt von Waschen und Trocknen, wobei ein gewünschtes Fluor-enthaltendes Terpolymer erhalten wird.

Bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

[0032] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend, unter Bezugnahme auf Beispiele, im Detail beschrieben.

BEISPIEL 1

[0033] Die folgenden Komponenten wurden in einen entgasten Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 3 Litern mit einem Rührer eingesetzt:

Entsalztes, desoxygeniertes Wasser	1.200 g
Perfluor-n-heptan	690 g
Perfluor(ethylvinylether) [FEVE]	22 g
Perfluor(propylvinylether) [FPVE]	26 g
Methanol	0,1 g

[0034] Nach Erhöhung der Temperatur auf 30°C wurden 160 g Tetrafluorethylen [TEE] dazu eingesetzt bis der Druck 0,85 MPa erreichte. Die anfängliche Beschickungszusammensetzung hatte ein Comonomerverhältnis von TFE/FEVE/FPVE = 77/10/13 (Gew.-%).

[0035] Dann wurden 4,0 g einer 25 Gew.-%igen Isobutyrylperoxidlösung in fluoriertem Kohlenwasserstoff ($\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$) dazugegeben, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren. Der Druck sank mit dem Reaktionsfortschritt, und somit wurde TEE zusätzlich dazu zugeführt, um den Polymerisationsdruck beizubehalten. In diesem Fall wurden FEVE und FPVE, entsprechend der Gesamtmenge an zugeführtem TFE, auch zusätzlich dazu zugeführt, so dass ein Comonomerverhältnis von zusätzlich zugeführter Beschickung bei TFE/FEVE/FPVE = 77/10/13 (Gew.-%) aufrechterhalten werden kann.

[0036] Als insgesamt 300 g TFE, 40 g FEVE und 50 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt, gefolgt von Alterung. Als der Druck 0,5 MPa erreichte, wurden nicht abreagierte Gase aus dem Autoklaven gespült und dann wurde das resultierende Polymer aus dem Autoklaven entnommen, gefolgt von Trocknung unter vermindertem Druck, Waschen mit Wasser und Trocknung, wobei 231 g Fluor-enthaltendes Terpolymer erhalten wurden.

BEISPIEL 2

[0037] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 160 g TFE, 130 g FEVE und 150 g FPVE geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und zusätzlich zugeführter Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FPVE = 36/30/34 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als insgesamt 300 g TFE, 250 g FEVE und 280 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt. 250 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten.

BEISPIEL 3

[0038] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 220 g TFE, 330 g FEVE und 370 g FPVE geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und zusätzlich zugeführter Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FPVE = 24/36/40 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als insgesamt 300 g TFE, 450 g FEVE und 500 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt. 186 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten.

BEISPIEL 4

[0039] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 260 g TFE, 495 g FEVE und 720 g FPVE geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und zusätzlich zugeführter Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FPVE = 18/33/49 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als insgesamt 300 g TFE, 550 g FEVE und 800 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt. 161 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten. Die Menge an entsalztem, desoxygeniertem Wasser wurde auf 1.000 g geändert.

BEISPIEL 5

[0040] Die folgenden Komponenten wurden in einen entgasten Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 3 Litern mit einem Rührer eingesetzt:

Entsalztes, desoxygeniertes Wasser	400 g
Perfluor-n-heptan	690 g
FEVE	870 g
FPVE	1.400 g
Methanol	0,1 g

[0041] Nach Erhöhung der Temperatur auf 30°C wurden 300 g Tetrafluorethylen [TEE] dazu eingesetzt bis der Druck 0,85 MPa erreichte. Die Zusammensetzung der Beschickung hatte ein Comonomerverhältnis von TFE/FEVE/FPVE = 12/34/54 (Gew.-%).

[0042] Dann wurden 4,0 g einer 25 Gew.-%igen Isobutyrylperoxidlösung in fluoriertem Kohlenwasserstoff ($\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$) dazugegeben, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren. Als der Autoklaveninnendruck 0,5 MPa erreichte, wurden nicht abreagierte Gase aus dem Autoklaven gespült und dann wurde das Polymer aus dem Autoklaven entnommen, gefolgt von Trocknung unter vermindertem Druck, Waschen mit Wasser und Trocknung, wobei 120 g Fluor-enthaltendes Terpolymer erhalten wurden.

BEISPIEL 6

[0043] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 160 g TFE, 96 g FEVE und 48 g FPVE geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und der zusätzlich zugeführten Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FPVE = 53/32/15 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als insgesamt 300 g TFE, 180 g FEVE und 90 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt. 280 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten.

BEISPIEL 7

[0044] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 180 g TFE, 222 g FEVE und 108 g FPVE geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und zusätzlich zugeführter Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FPVE = 35/44/21 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als insgesamt 300 g TFE, 370 g FEVE und 180 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt. 283 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten.

BEISPIEL 8

[0045] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 200 g TFE, 800 g FEVE und 200 g FPVE geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und zusätzlich zugeführter Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FPVE = 17/67/16 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als 300 g insgesamt TEE, 1.200 g FEVE und 300 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE einge-

stellt. 243 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten.

BEISPIEL 9

[0046] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 500 g TFE, 1.750 g FEVE und 500 g FPVE geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und zusätzlich zugeführter Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FPVE = 10/70/20 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als insgesamt 300 g TFE, 2.100 g FEVE und 600 g FPVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt. 184 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten. Die Menge an entsalztem, desoxygeniertem Wasser wurde auf 400 g geändert.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0047] In Beispiel 1 wurde die Copolymerisation durchgeführt, ohne FPVE zu verwenden, nur die Menge an FEVE wurde auf 50 g geändert. 239 g Fluor-enthaltendes binäres Copolymer wurden erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0048] In Beispiel 2 wurde die Copolymerisation durchgeführt, ohne FPVE zu verwenden, nur die Menge an FEVE wurde auf 300 g geändert. 276 g Fluor-enthaltendes binäres Copolymer wurden erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

[0049] In Beispiel 3 wurde die Copolymerisation durchgeführt, ohne FPVE zu verwenden, nur die Menge an FEVE wurde auf 650 g geändert. 279 g Fluor-enthaltendes Copolymer wurden erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 4

[0050] In Beispiel 4 wurde die Copolymerisation durchgeführt, ohne FPVE zu verwenden, nur die Menge an FEVE wurde auf 1.600 g geändert. 240 g Fluor-enthaltendes binäres Copolymer wurden erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 5

[0051] In Beispiel 1 wurden die Mengen an Comonomeren in der anfänglichen Beschickung auf 250 g TFE, 1.750 g FEVE und 375 g Perfluor(methylvinylether) [FMVE] geändert, und die Comonomerverhältnisse der anfänglichen Beschickung und der zusätzlich zugeführten Beschickung wurden beide bei TFE/FEVE/FMVE = 10/74/16 (Gew.-%) aufrechterhalten. Als insgesamt 300 g TFE, 2.100 g FEVE und 450 g FMVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt. 176 g Fluor-enthaltendes Terpolymer wurden erhalten. Die Menge an Perfluor-n-heptan wurde auf 400 g geändert.

VERGLEICHBSBEISPIEL 6

[0052] Die folgenden Komponenten wurden in einen entgasten Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 3 Litern mit einem Rührer eingesetzt:

Entsalztes, desoxygeniertes Wasser	1.200 g
Ammoniumperfluorooctanat	15 g
FEVE	8 g
Methanol	0,3 g

[0053] Nach Erhöhung der Temperatur auf 50°C wurden 50 g TEE dazu eingesetzt, bis der Druck 0,85 MPa erreichte. Die Zusammensetzung der anfänglichen Beschickung hatte ein Verhältnis von TFE/FEVE = 86/14 (Gew.-%).

[0054] Dann wurden 0,5 g Ammoniumpersulfat dazugegeben, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren. Der Druck sank mit dem Reaktionsfortschritt, und somit wurde TEE zusätzlich dazu zugeführt, um den Polymerisationsdruck beizubehalten. In diesem Fall wurde FEVE, entsprechend der Gesamtmenge des eingesetzten TEE, zusätzlich dazu zugeführt, um das Comonomerverhältnis von zusätzlich zugeführter Beschickung auf TFE/FEVE = 86/14 (Gew.-%) einzustellen.

[0055] Als insgesamt 300 g TEE und 50 g FEVE eingesetzt waren, wurde die Zufuhr von TEE eingestellt, gefolgt von Alterung. Als der Druck 0,5 MPa erreichte, wurden nicht abreagierte Gase aus dem Autoklaven gespült und dann wurde die Polymerisationsflüssigkeit aus dem Autoklaven entnommen, gefolgt von Koagulation, Waschen mit Wasser und Trocknung, wobei 295 g binären Copolymers erhalten wurden.

VERGLEICHBSBEISPIEL 7

[0056] In Beispiel 3 wurde die Copolymerisation durchgeführt ohne FEVE zu verwenden, nur die Menge an FPVE wurde auf 650 g geändert. 175 g Fluor-enthaltendes binäres Copolymer wurden erhalten.

[0057] Die in den vorhergehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Fluor-enthaltenden Terpolymere und Copolymere wurden der Bestimmung der folgenden Größen unterzogen:

Copolymerzusammensetzung (Gew.-%):

[0058] FEVE- und FPVE-Gehalte von TFE/FEVE/FPVE Terpolymeren wurden aus den Ergebnissen von Infrarot-Absorptionsspektrenanalysen nach den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\text{FEVE} = (\text{Netto-Extinktion bei } 9,17 \mu\text{m} / \text{Netto-Extinktion bei } 4,25 \mu\text{m}) \times 1,68 + 1,53$$

$$\text{FPVE} = (\text{Netto-Extinktion bei } 10,10 \mu\text{m} / \text{Netto-Extinktion bei } 4,25 \mu\text{m}) \times 0,98$$

[0059] Ein FEVE-Gehalt von TEE/FEVE binärem Copolymer wurde aus den Ergebnissen von Infrarot-Absorptionsspektrenanalysen nach der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\text{FEVE} = (\text{Netto-Extinktion bei } 9,17 \mu\text{m} / \text{Netto-Extinktion bei } 4,25 \mu\text{m}) \times 1,28 + 0,75$$

[0060] TFE-, FEVE- und FEME-Gehalte von TFE/FEVE/FEME Terpolymeren wurden bestimmt mit einer Lösung des Terpolymers in Hexafluorbenzol durch Berechnung molarer Prozentanteile (Mol-%) aus ^{19}F -NMR diagrammintegrierten Werten (integrierte Werte von Hauptketten- CF_2 für TFE, integrierte Werte von CF_3 von FEVE-Ursprung für FEVE, und integrierte Werte von CF_3 von FMVE-Ursprung für FMVE), und Konvertieren der molaren Prozentanteile in Gewichtsprozentanteile (Gew.-%)

Spezifische Schmelzviskosität:

[0061] Bestimmt mit einem Schmelzindizierer (hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho K. K.) durch Platzierung des Terpolymers in einen Zylinder, 9,5 mm Innendurchmesser, Halten des Zylinders auf 372°C für 5 Minuten, dann Extrudieren des Terpolymers durch eine Ausflussöffnung, 2,095 mm Innendurchmesser und 8,00 mm lang, unter einer Kolbenbelastung von 5 Kg, und Dividieren von 53.150 durch den Stranggeschwindigkeitswert (g/Minute) zu dieser Zeit, um den Quotienten zu einer spezifischen Schmelzviskosität zu machen

Zugfestigkeit beim Bruch:

[0062] Festigkeiten beim Bruch bei 20°C und 150°C bei einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/Minute wurden nach ASTM-D-1708 gemessen.

Lichtdurchlässigkeit:

[0063] Gemessen für 100 μm dicke Filme mit einem ultraviolett-sichtbar Spektrophotometer (hergestellt von Nihon Spektrophotometer Mfg. Co.) bei einer Wellenlänge von 250 nm oder 650 nm

Glasübergangstemperatur:

[0064] Mit einem Viskoelastometer (hergestellt von Seiko Elektron Co.) wurden $\tan\delta$ -Werte gemessen, wobei das Maximalsignal zu einer Glasübergangstemperatur gemacht wurde

[0065] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 (für Beispiele) und Tabelle 2 (für Vergleichsbeispiele) angegeben.

Tabelle 1

Gegenstand	Beispiel Nr.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Copolymerzusammensetzung									
FEVE (Gew.-%)	2	7	13	17	25	12	18	31	39
FPVE (Gew.-%)	3	9	15	23	29	5	8	10	15
Spezifische Schmelzviskosität 372°C ($\times 10^3$ Pa·s)	11	9	2,2	1,3	1,4	9	2,1	1,2	1,1
Zugfestigkeit beim Bruch									
20°C (MPa)	29	34	33	22	19	33	32	21	18
150°C (MPa)	16	18	6	4	2	17	5	3	1
Lichtdurchlässigkeit									
250 nm (%)	62	89	95	95	96	88	94	95	95
650 nm (%)	92	94	96	97	97	94	96	97	97
Glasübergangstemperatur									
Max. tan δ Signal (°C)	102	60	43	23	21	59	41	25	21

Tabelle 2

Gegenstand	Vergleichsbeispiel Nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
Copolymerzusammensetzung							
FEVE (Gew.-%)	5	16	26	41	40	16	0
FPVE (Gew.-%)	0	0	0	0	0	0	16
FMVE (Gew.-%)	0	0	0	0	15	0	0
Spezifische Schmelzviskosität 372°C ($\times 10^3$ Pa·s)	11	11	2,3	1,3	1,0	11	0,5
Zugfestigkeit beim Bruch							
20°C (MPa)	24	28	27	15	13	26	23
150°C (MPa)	13	14	3	1	0,4	13	10
Lichtdurchlässigkeit							
250 nm (%)	47	85	87	92	95	22	66
650 nm (%)	90	92	93	94	97	76	89
Glasübergangstemperatur							
Max. tan δ Signal (°C)	101	58	36	18	16	59	55

[0066] Es ist aus den vorstehenden Ergebnissen offenkundig, dass die TFE-FEVE binären Copolymere eine maximale Zugfestigkeit beim Bruch haben, wenn der FEVE-Gehalt 16 Gew.-% ist, und die Zugfestigkeit beim Bruch sinkt, wenn das FEVE über 16 Gew.-% ist (Vergleichsbeispiele 2 bis 4), kann aber durch Copolymerisation mit FPVE erhöht werden (Beispiele 6 bis 7). Die TFE-FEVE-FPVE Terpolymere sind sowohl bei der Zugfestigkeit beim Bruch als auch bei der Transparenz besser.

[0067] Die in den Beispielen 3 und 7 erhaltenen Fluor-enthaltenden Terpolymere und das in Vergleichsbeispiel 3 erhaltene Fluor-enthaltende binäre Copolymer wurden unter den folgenden Bedingungen zu Filmen, Röhren und Spritzsheets geformt.

(Filmformbedingungen)	Formungstemperatur	260°C
	Schneidspalt	0,5 mm
	Düsenbreite	120 mm
	Abnahmegeschwindigkeit	0,2 m/Min
(Röhrenformbedingungen)	Formungstemperatur	260°C
	Schneidspalt	18 mm (ID) 26 mm (AD)
	Schlichtfreiraum	6 mm
	Aufwickelgeschwindigkeit	0,3 m/Min (10 g/Min)
(Spritzsheetformbedingungen)	Formungstemperatur	260°C
	Formtemperatur	60°C
	Einspritzdruck	5 MPa
	Einspritzzeit	20 Sekunden
	Auskühlzeit	30 Sekunden
	Formteilmabmessungen (mm)	120 × 30 × 2

[0068] Eigenschaften der Formteile sind in der folgenden Tabelle 3 gezeigt. Aus den Ergebnissen von Beispielen 3 und 7 ist es offenkundig, dass die Formbeständigkeit und Formbarkeit durch Erhöhen des FPVE-Gehalts des Fluor-enthaltenden Terpolymers verbessert werden kann.

Tabelle 3

Eigenschaften von Formteilen		Beispiel 3	Beispiel 7	Vgl. Bsp. 3
[Film]				
Filmbreite	(mm)	118	106	95
Filmdicke				
Maximum	(mm)	0,45	0,43	0,40
Minimum	(mm)	0,43	0,38	0,25
[Röhre]				
Außendurchmesser Röhre				
Maximum	(mm)	5,9	5,9	5,8
Minimum	(mm)	5,9	5,7	5,5
Röhrendicke				
Maximum	(mm)	1,0	0,8	0,8
Minimum	(mm)	1,0	0,5	0,4
[Spritzsheet]				
Zustand der Sheets		A	B	C
[Gesamtbewertung]		O	Δ	X

Anmerkung) Zustand der Sheets

A: Weder Oberflächenabblättern noch Schlieren

B: Auftreten von Oberflächenabblättern und Schlieren in dem Bereich von der Durchlassöffnung bis zu dem etwa 10 mm von der Durchlassöffnung entfernten Punkt

C: Auftreten von Oberflächenabblättern und Schlieren in dem Bereich von der Durchlassöffnung bis zu dem etwa 30 mm von der Durchlassöffnung entfernten Punkt Die Formteile hatten Trübungen, aufgrund von Harzbruch

Industrielle Anwendbarkeit

[0069] Das vorliegende Fluor-enthaltende Terpolymer kann Formteile ergeben mit einer guten Transparenz für sichtbares Licht und ultraviolettes Licht, wie etwa eine Lichtdurchlässigkeit von 50% oder mehr bei 250 nm und 85% oder mehr bei 650 nm im Fall von zu einer Dicke von 100 µm geformten Filmen, und mit einer ausgezeichneten Festigkeit bei gewöhnlichen Temperaturen und bei erhöhten Temperaturen, wenn es erwärmt wurde, wie etwa einer Zugfestigkeit (Reißfestigkeit) beim Bruch von 1 MPa oder mehr bei 150°C, und können somit als geeignete Formmaterialien für Filme, Sheets, Röhren, Antireflexionsfilme oder Lichtleitfasern verwendet werden.

[0070] Insbesondere durch Setzen eines Comonomergewichtsverhältnisses von Perfluor(propylvinylether) zu

Perfluor(ethylvinylether) von 1,0 oder mehr, können die Seitenketten-Perfluorpropoxygruppen eine Wechselwirkung in der Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether) Copolymerhauptkette erhöhen, wobei die mechanische Festigkeit bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen verbessert wird. Bezüglich der Transparenz nehmen die Seitenketten-Perfluorpropoxygruppen an der Tetrafluorethylen-perfluor(ethylvinylether) Hauptkette teil, um die Kristallinität zu verringern und ermöglichen die Herstellung von Formteilen mit einer ungeahnt hohen Lichtdurchlässigkeit, zusätzlich zu der einwandfreien Lichtdurchlässigkeit des Copolymers.

Patentansprüche

1. Fluor-enthaltendes Terpolymer, welches 20–98 Gew.-% Tetrafluorethylen, 1–40 Gew.-% Perfluor(ethylvinylether) und 1–40 Gew.-% Perfluor(propylvinylether) umfasst, und eine spezifische Schmelzviskosität von $0,1 \times 10^3$ – 110×10^3 Pa·s (372°C) hat.
2. Fluor-enthaltendes Terpolymer nach Anspruch 1, wobei ein Comonomergewichtsverhältnis des Perfluor(propylvinylether) zu dem Perfluor(ethylvinylether) 1,0 oder mehr ist.
3. Fluor-enthaltendes Terpolymer nach Anspruch 1 oder 2, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C oder höher hat.
4. Fluor-enthaltendes Terpolymer nach Anspruch 1 oder 2, welches durch Lösungs-Suspensionspolymerisation erhalten wird.
5. Formteile, geformt aus einem Fluor-enthaltenden Terpolymer nach Anspruch 1 oder 2, welche bei 250 nm eine Lichtdurchlässigkeit von 50% oder mehr und bei 650 nm von 85% oder mehr in dem Fall eines Films mit einer Dicke von 100 µm haben.
6. Formteile, geformt aus einem Fluor-enthaltenden Terpolymer nach Anspruch 1 oder 2, welche bei 150°C eine Reißfestigkeit von 1 MPa oder mehr haben.
7. Filme, Sheets oder Röhren, geformt aus einem Fluor-enthaltenden Terpolymer nach Anspruch 1 oder 2.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen