



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 14 513 T2** 2006.02.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 067 148 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 14 513.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 113 224.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 259/08** (2006.01)
C08F 214/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI991515 **09.07.1999** **IT**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

(72) Erfinder:

**Abusleme, Julio A., 21047 Saronno (Varese), IT;
Manzoni, Claudia, 40100 Bologna, IT**

(54) Bezeichnung: **Thermoplastische perhalogenierte Chlorotrifluoroethylen-(Co)polymere**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische perhalogenierte Polymere, die eine Kombination von verbesserten mechanischen Eigenschaften aufweisen.

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung thermoplastische Chlortrifluorethylen (CTFE)-Polymere, die modifiziert sind mit Perfluoralkylvinylethern, die eine Kombination von verbesserten mechanischen Eigenschaften aufweisen, insbesondere eine bei Raumtemperatur verbesserte Kombination der Bruchspannung und Bruchdehnung ohne eine wesentliche Beeinflussung der Streckspannung, im Vergleich mit dem CTFE-(PCTFE)-Homopolymer.

[0003] Die Polymere der Erfindung werden verwendet zum Erhalt von Fertigartikeln wie Rohren, Bögen und Folien, welche die oben erwähnten Charakteristiken aufweisen.

[0004] Es ist im Stand der Technik bekannt, daß PCTFE ein fluoriertes Harz ist, das eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit mit guten Undurchlässigkeitseigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen, insbesondere gegenüber Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf, besitzt, jedoch die mechanischen Eigenschaften besitzt, die typisch sind für ein sprödes Material, d. h. hohe Werte des Elastizitätsmoduls und der Streckspannung in Kombination mit niedrigen Werten der Bruchspannung und Bruchdehnung. Wie bekannt ist, zeigen die PCTFE-Polymere mit einer hohen Viskosität, d. h. einem niedrigen Schmelzindex (MFI) und einem hohen Molekulargewicht, bessere mechanische Eigenschaften als diejenigen mit einer niedrigen Viskosität, d. h. einem hohen Schmelzindex und einem niedrigen Molekulargewicht. Die Verwendung von PCTFE mit einer sehr hohen Viskosität ist jedoch äußerst schwierig oder undurchführbar bei der Verarbeitung von fluorierten Thermoplasten zum Erhalt von Fertigartikeln wie Rohren, Bögen und Folien. Insbesondere bei der Folienverarbeitung, wo PCTFE wegen seiner Eigenschaften in großem Umfang in mehrlagigen Systemen in Nahrungsmittelverpackungsprodukten und pharmazeutischen Verpackungsprodukten verwendet wird.

[0005] Das US-Patent 5,145,925 beschreibt ein CTFE-Copolymer mit einem Perfluoralkylvinylether in einer Menge zwischen 0,01 und 1 Mol-%; wobei das bevorzugte Comonomer Perfluorpropylvinylether (FPVE) ist. Alle beispielhaft aufgeführten FPVE/CTFE-Copolymere, diejenigen mit einem geringen (0,05 Mol-%) und einem hohen (1,1 Mol-%) Gehalt an Modifizierungsmittel, zeigten Bruchspannungen, die geringer sind als diejenigen des Homopolymers. Darüber hinaus zeigten die beschriebenen Copolymere, die weniger als 1 Mol-% an FPVE enthielten, Reißdehnungen von weniger als 100 %. Die besagte Dehnung verbessert sich bei einer Zunahme von FPVE, und die Streckspannung verringert sich. Daher wird eine insgesamt Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des beispielhaft aufgezeigten Polymers im Vergleich mit dem CTFE-Homopolymer nicht beschrieben.

[0006] Es kam daher die Notwendigkeit auf, ein thermoplastisches perhalogeniertes PCTFE zur Verfügung zu haben, das neben den intrinsischen Homopolymereigenschaften (chemische Beständigkeit und Undurchlässigkeit) eine Kombination an mechanischen Eigenschaften einer verbesserten Bruchspannung und Reißdehnung und ohne eine wesentliche Verringerung der Streckspannung im Vergleich mit der des Homopolymers aufweist.

[0007] Der Anmelder hat unerwarteterweise und überraschenderweise herausgefunden, daß durch die Verwendung von spezifischen Comonomeren, wie sie nachfolgend spezifiziert werden, es möglich ist, thermoplastische CTFE-Copolymere zu erhalten, die eine optimale Kombination von mechanischen Eigenschaften aufweisen und charakterisiert sind durch eine höhere Bruchspannung als diejenige des Homopolymers und der Copolymere, wie sie im Stand der Technik beschrieben werden, bei einem gegebenen MFI und Gehalt an Modifikationsmittel.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind daher thermoplastische perhalogenierte Chlortrifluorethylen(CTFE)-Polymere, die durch die folgenden Polymerkomponenten gebildet werden:

(I) 10–90 Gew.-% eines CTFE-Homopolymers

und

(II) 90–10 Gew.-% eines Copolymers von CTFE mit Comonomer (a), ausgewählt aus einem oder mehreren Perfluoralkylvinylethern mit der Formel:



wobei:

R_f eine C_2 - C_5 -Perfluoralkylgruppe ist,

was zu dem endgültigen Polymer (I) + (II) führt, wobei die Menge an (a) von 0,2 bis 5 Mol-% beträgt und das CTFE den restlichen Teil zu 100 Mol-% ausmacht.

[0009] Unter den Polymeren der Erfindung sind diejenigen bevorzugt, die einen R_{MFI} von weniger als 0,3 oder höher als 3, vorzugsweise von weniger als 0,2 oder höher als 5, weiter bevorzugt von weniger als 0,05 oder höher als 20 aufweisen.

[0010] Mit dem R_{MFI} ist das Schmelzindexverhältnis (MFI, gemessen bei 265 °C und 10 kg an Last gemäß dem ASTM D 1238-88 Verfahren) der Polymerkomponente (I) und des endgültigen Polymers (Summe der Polymerkomponenten I und II) gemeint.

[0011] Die Polymere der Erfindung mit einem R_{MFI} von weniger als 0,3, vorzugsweise von weniger als 0,2, weiter bevorzugt von weniger als 0,05, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Polymerkomponente (II) mehr als 1 Mol-% des Perfluoralkylvinylethers von Comonomer (a) enthält, sind weiter bevorzugt.

[0012] Unter den Perfluoralkylvinylethern der Formel (a) sind der Perfluorethylvinylether und der Perfluorpropylvinylether (PPVE) bevorzugt.

[0013] Die Polymere, Gegenstand der Erfindung, sind thermoplastische CTFE-Polymere mit einem MFI von mehr als 0,1 g/10', vorzugsweise mehr als 0,5 g/10', weiter bevorzugt mehr als 2 g/10'.

[0014] Die Polymerkomponenten (I) des Polymers der Erfindung reicht vorzugsweise von 30 bis 70 Gew.-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%.

[0015] Die Polymere der Erfindung können erhalten werden durch Mischen eines Pulvers oder Latex der Komponenten (I) und (II).

[0016] Die Polymere (Komponenten I und II) können hergestellt werden durch (Co)polymerisation der entsprechenden Monomere, in Suspension in organischem Medium oder in Wasser oder in wäßriger Emulsion in der Gegenwart eines Radikalinitiators bei einer Temperatur, die allgemein im Bereich von -20 °C - 150 °C, vorzugsweise 0 °C - 100 °C, weiter bevorzugt 10 °C - 70 °C liegt. Der Reaktionsdruck liegt im allgemeinen im Bereich von 1,5-80 bar, vorzugsweise 3-37 bar, weiter bevorzugt 4-26 bar.

[0017] Als Initiator kann jede Verbindung verwendet werden, die in der Lage ist, aktive Radikale bei der gewählten (Co)polymerisationstemperatur zu erzeugen. Die verschiedenen Radikalinitiatoren können ausgewählt werden aus:

- (i) Bis-acylperoxiden der Formel $(R_f-CO-O)_2$, wobei R_f ein C_1 - C_{10} -(Per)halogenalkyl (siehe zum Beispiel EP 185,242 und US-Patent 4,513,129) oder eine Perfluorpolyoxyalkylengruppe (siehe zum Beispiel EP 186,215 und US-Patent 5,021,516) ist; wobei das Bis-trichloracetylperoxid und Bis-dichlorfluoracetylperoxid (siehe US-Patent 5,569,728) besonders bevorzugt sind;
- (ii) anorganischen Peroxiden, die in Wasser löslich sind, wie Persulfate oder Perphosphate von einwertigen Kationen; wobei Natrium- und Kaliumpersulfate besonders bevorzugt sind;
- (iii) organischen oder anorganischen Redoxsystemen, wie Kaliumpersulfat/Natriumsulfit, Terbutylhydroperoxid/Methabisulfit (siehe US-Patent 5,453,477).

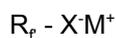
[0018] In dem Fall der Suspensions(co)polymerisation wird das Reaktionsmedium aus einer organischen Phase gebildet, zu der manchmal Wasser zugegeben wird, um die Wärmedispersion, welche sich während der Reaktion entwickelt, zu begünstigen. Die organische Phase kann aus den Monomeren selbst, ohne einer Zugabe von Lösungsmitteln, oder den Monomeren, die in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst sind, gebildet sein. Als organische Lösungsmittel werden üblicherweise Chlorfluorkohlenstoffe wie CCl_2F_2 (CFC-12), Cl_3F (CFC-11), Cl_2FCClF_2 (CFC-113), $CClF_2CClF_2$ (CFC-114) und dergleichen verwendet. Da die Produkte eine zerstörerische Wirkung auf das in der Stratosphäre vorhandene Ozon besitzen, wurden alternative Produkte vorgeschlagen, wie die Verbindungen, die lediglich Kohlenstoff, Fluor, Wasserstoff und gegebenenfalls Sauerstoff enthalten, wie beschrieben in dem US-Patent 5,182,342. Es können insbesondere Fluorpolyether mit mindestens einer hydrierten Endgruppe, vorzugsweise zwei, vom Typ $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CF(CF_3)H$, verwendet werden.

[0019] Die übliche Menge des Radikalinitiators ist die standardmäßige für die (Co)polymerisation von fluorier-

ten Olefinmonomeren und liegt im allgemeinen im Bereich von 0,003 – 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an (co)polymerisierten Monomeren.

[0020] In dem Fall der Emulsions(co)polymerisation wird die Reaktion in Gegenwart eines geeigneten Tensids durchgeführt, siehe zum Beispiel diejenige, die beschrieben werden im US-Patent 4,360,652 und US-Patent 4,025,709, um so eine stabile Emulsion zu ergeben.

[0021] Sie sind im allgemeinen fluorierte Tenside, die ausgewählt sind aus den Verbindungen der allgemeinen Formel:



wobei R_f eine C_5 - C_{14} -(Per)fluoralkylkette oder eine -(Per)fluorpolyoxyalkylkette ist, X^- gleich $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ ist, M^+ ausgewählt ist aus H^+ und einem Alkalimetallion. Unter den üblicherweise verwendeten können wir erwähnen: Natriumperfluorooctanoat; (Per)fluorpolyoxyalkylene, die mit einer oder mehreren Carboxygruppen enden; Sulfonsäuresalze der Formel $R_f-C_2H_4SO_3H$, wobei R_f ein C_4 - C_{10} -Perfluoralkyl ist (siehe US-Patent 4,025,709); usw.

[0022] Bevorzugte Tenside sind solche, bei denen M^+ ausgewählt ist aus Na^+ und K^+ , vorzugsweise K^+ , welche, wenn sie mit anorganischen Initiatoren von Na^+ und K^+ , vorzugsweise K^+ , kombiniert werden, nichtverfärbte Polymere ergeben.

[0023] Die bevorzugten Verfahren zur Steuerung der Molekulargewichte der Polymere, Komponenten (2) und (22), sind:

I') Eine Steuerung der Konzentration der freien Radikale im Reaktionsmedium; eine Erhöhung der Konzentration der freien Radikale während der Polymerisation bestimmt eine Viskositätsverringering (MFI-Erhöhung) und umgekehrt;

II') Eine Steuerung der Polymerisationstemperatur; eine Temperaturerhöhung bestimmt eine Viskositätsverringering (MFI-Erhöhung) und umgekehrt; oder deren Kombination.

[0024] Zum Erhalt eines hohen Molekulargewichts (geringer MFI) ist eine niedrige Synthesetemperatur ($10^\circ C$ – $30^\circ C$) in Kombination mit einer geringen Konzentration an freien Radikalen, die von dem Initiator herrühren, bevorzugt; und umgekehrt ist zum Erhalt eines niedrigen Molekulargewichts (hoher MFI) eine hohe Synthesetemperatur ($60^\circ C$ – $80^\circ C$) in Kombination mit einer hohen Konzentration an freien Radikalen, die von dem Initiator herrühren, bevorzugt.

[0025] Wenn Kettenübertragungsreagenzien zum Erhalt geringer Molekulargewichte verwendet werden, können diese vorzugsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Chloroform oder HCFC 123, und Ethan oder Methan sein. Die Transferreagenzmenge kann innerhalb weiter Grenzen liegen, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und dem beabsichtigten Molekulargewicht. Im allgemeinen reichen solche Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an in den Reaktor eingebrachten Monomeren.

[0026] Das Verfahren, Gegenstand der vorliegenden Erfindung, kann vorteilhaft durchgeführt werden in Gegenwart von Perfluorpolyoxyalkylendispersionen, -emulsionen oder -mikroemulsionen gemäß dem US-Patent 4,789,717 und dem US-Patent 4,864,006, oder auch von Fluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsionen mit hydrierten Endgruppen und/oder hydrierten sich wiederholenden Einheiten gemäß dem US-Patent 5,498,680.

[0027] Die Polymerisation kann auch durchgeführt werden durch Verwendung eines Radikalphotoinitiators in Gegenwart von sichtbarer ultravioletter Strahlung, entweder in Suspension in einem organischen Medium oder in Wasser oder in Emulsion/Mikroemulsion gemäß dem, was beschrieben ist in den Europäischen Patenten EP 650,982 und EP 697,766 im Namen des Anmelders, welche hiermit durch Verweis mit aufgenommen werden.

[0028] Aus Betriebsgesichtspunkten sind bei der Polymerisationstemperatur und auch bei Raumtemperatur thermisch stabile Photoinitiatoren bevorzugt, und darunter sind perhalogenierte organische Peroxide oder anorganische wie Kaliumpersulfat und Natriumpersulfat besonders bevorzugt.

[0029] Das bevorzugte Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird durchgeführt in einer (Per)fluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion, wobei das Tensid ein Na^+ - oder K^+ - Salz, vorzugsweise K^+ , ist, und in der Gegen-

wart eines anorganischen Na⁺- oder K⁺-Initiators, vorzugsweise Kaliumpersulfat.

[0030] Das bevorzugte Herstellungsverfahren der Polymere der Erfindung ist die Polymerisation der Komponente (I) oder der Komponente (II) in Gegenwart der Komponente (II) bzw. der Komponente (I), wie die beiden oben definierten Komponenten (I) und (II).

[0031] Das am meisten bevorzugte Herstellungsverfahren der Polymere der Erfindung ist die Synthese der wie oben definierten Komponente (II) in Gegenwart der Komponente (I).

[0032] Wie bereits angemerkt, werden die Polymere der vorliegenden Erfindung verwendet zur Herstellung von Fertigartikeln, insbesondere Rohren, Bögen und Folien.

[0033] Die zweite Schmelztemperatur (T_{2f}) und die Kristallisationstemperatur (T_{xx}) werden mittels Differential-scanningkalorimetrie (DSC) bestimmt.

[0034] Die Monomierzusammensetzung wurde mittels ¹⁹F-NMR bestimmt.

[0035] Die mechanischen Eigenschaften, die erhalten wurden gemäß ASTM D 1708 unter Verwendung von formgepreßten Proben, werden in Tabelle 1 aufgezeigt.

[0036] Die Verfärbung wird bestimmt durch die Beobachtung der Stränge, die erhalten wurden nach 20, 40 und 60 Minuten der Verweilzeit des Polymers in der MFI-Maschine bei 265 °C. Eine Verfärbung bedeutet die Färbung des extrudierten Polymers. Das Produkt, das keine Verfärbung aufzeigt, ist farblos oder weiß. Polymere, die eine Verfärbung aufzeigen, sind im allgemeinen gelblich oder braun. Der Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet ist in der Lage, zu bestimmen, ob das Polymer eine Verfärbung aufzeigt oder nicht, auch unter Verwendung von Verfahren, welche den Farbindex, wie zum Beispiel den Weiß- oder Gelbindex, messen.

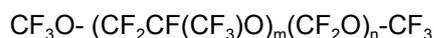
[0037] Die folgenden Beispiele werden zum Zweck der Veranschaulichung gegeben und sind für die vorliegende Erfindung nicht einschränkend.

Beispiel 1

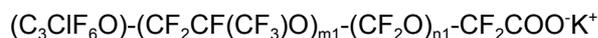
[0038] In eine Seitenwand eines 2 l AISI 316-Autoklaven, der mit einem Rührer ausgestattet war, welcher bei 400 Upm betrieben wird, wurde ein Quarzfenster eingesetzt, gegenüber dem eine W-Lampe vom Typ Hanau® TQ-150 angeordnet wurde. Es ist eine Hochdruckquecksilberlampe, welche eine Strahlung im Bereich von 240–600 nm emittiert, mit einer Leistung von 13,2 W für die Strahlung im Bereich von 240–330 nm.

[0039] Der Autoklav wurde evakuiert, und es wurden nacheinander darin eingebracht:

- 1200 g an entmineralisiertem H₂O;
- 14 g einer Mikroemulsion, die gebildet wurde aus: 20 Gew.-% an Galden® D02, mit der Formel:



mit $m/n = 20$ und einem mittleren Molekulargewicht von 450; 40 Gew.-% eines Tensids mit der Formel:



mit $m1/n1 = 82,7$ und einem mittleren Molekulargewicht von 527; wobei der Rest aus Wasser gebildet war; – 3,0 g an Kaliumpersulfat, das in 200 g an entmineralisiertem H₂O gelöst war.

[0040] Für die Synthese der Homopolymerkomponente (I) wurden dann 200 g an CTFE zwischen 1 °C und 5 °C in den Autoklaven eingebracht. Der Autoklav wurde dann auf die Reaktionstemperatur von 20 °C erwärmt. Die UV-Lampe wurde eingeschaltet. Nach 285 Minuten war der Druck von 4 bar absolut erreicht, und die Lampe wurde ausgeschaltet. Zur Synthese der Copolymerkomponente (II) wurden dann zusätzlich 200 g an CTFE und 33 g an Perfluorpropylvinylether zugeführt. Der Autoklav wurde auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt.

[0041] Nach insgesamt 795 Minuten waren 4 bar absolut an Druck erreicht. Die nichtumgesetzten Monomere wurden entfernt und der Latex bei Raumtemperatur aus dem Autoklaven abgelassen, mit einer Konzentration von 273 g/l an Wasser, das kryogenisch koaguliert wurde, das Polymer wurde dann abgetrennt, mit Wasser gewaschen und während ungefähr 16 Stunden bei 150°C getrocknet.

[0042] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur werden in Tabelle 1 berichtet.

MFI-Bestimmung der Homopolymerkomponente (I)

[0043] Die Synthese der Homopolymerkomponente (I) wurde wiederholt. Nach 300 Minuten war ein Druck von 4 bar absolut erreicht, und die Lampe wurde ausgeschaltet. Die nichtumgesetzten Monomere wurden entfernt und der Latex bei Raumtemperatur aus dem Autoklaven abgelassen, mit einer Konzentration von 126 g/l an Wasser, das kryogenisch koagulierte wurde, das Polymer wurde dann abgetrennt und während ungefähr 16 Stunden bei 150 °C getrocknet. Der erhaltene MFI beträgt 0,0 g/10'.

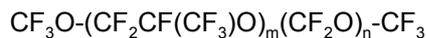
[0044] Nach 60 Minuten der Verweilzeit in der MFI-Maschine bei 265 °C wurde keine Verfärbung der erhaltenen Stränge beobachtet.

Beispiel 2

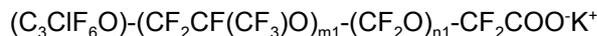
[0045] In eine Seitenwand eines 2 l AISI 316-Autoklaven, der mit einem Rührer ausgestattet war, welcher bei 400 Upm betrieben wird, wurde ein Quarzfenster eingesetzt, gegenüber dem eine W-Lampe vom Typ Hanau® TQ-150 angeordnet wurde. Es ist eine Hochdruckquecksilberlampe, welche eine Strahlung im Bereich von 240–600 nm emittiert, mit einer Leistung von 13,2 W für die Strahlung im Bereich von 240–330 nm.

[0046] Der Autoklav wurde evakuiert, und es wurden nacheinander darin eingebracht:

- 1200 g an entmineralisiertem H₂O;
- 14 g einer Mikroemulsion, die gebildet wurde aus: 20 Gew.-% an Galden® D02, mit der Formel:



mit $m/n = 20$ und einem mittleren Molekulargewicht von 450; 40 Gew.-% eines Tensids mit der Formel



mit $m1/n1 = 82,7$ und einem mittleren Molekulargewicht von 527; wobei der Rest aus Wasser gebildet war; – 3,0 g an Kaliumpersulfat, das in 200 g an entmineralisiertem H₂O gelöst war.

[0047] Für die Synthese der Homopolymerkomponente (I) wurden dann 200 g an CTFE zwischen 1 °C und 5 °C in den Autoklaven eingebracht. Der Autoklav wurde dann auf die Reaktionstemperatur von 50 °C erwärmt. Nach 205 Minuten war der Druck von 7 bar absolut erreicht. Der Autoklav wurde dann auf die Reaktionstemperatur von 20 °C gebracht. Für die Synthese der Copolymerkomponente (II) wurden dann zusätzlich 200 g an CTFE und 27 g an Perfluorpropylvinylether zugeführt. Die UV-Lampe wurde dann eingeschaltet.

[0048] Nach insgesamt 1020 Minuten war ein Druck von 4 bar absolut erreicht. Die Lampe wurde ausgeschaltet, und die nichtumgesetzten Monomere wurde entfernt und der Latex bei Raumtemperatur aus dem Autoklaven abgelassen, mit einer Konzentration von 236 g/l an Wasser, das kryogenisch koagulierte wurde, das Polymer wurde dann abgetrennt, mit Wasser gewaschen und während ungefähr 16 Stunden bei 150 °C getrocknet.

[0049] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur werden in Tabelle 1 berichtet.

MFI-Bestimmung der Homopolymerkomponente (I)

[0050] Die Synthese der Homopolymerkomponente (I) wurde wiederholt. Nach 250 Minuten war ein Druck von 7 bar absolut erreicht, und die Lampe wurde ausgeschaltet. Die nichtumgesetzten Monomere wurden entfernt und der Latex bei Raumtemperatur aus dem Autoklaven abgelassen, mit einer Konzentration von 120 g/l an Wasser, das kryogenisch koagulierte wurde, das Polymer wurde dann abgetrennt und während ungefähr 16 Stunden bei 150 °C getrocknet. Der erhaltene MFI beträgt 5,2 g/10'.

Beispiel 3

[0051] In einen emaillierten 18 l Autoklaven, der mit Prallblechen und einem Rührer, der bei 450 Upm betrie-

ben wird, ausgestattet war, wurden 8 l an entmineralisiertem Wasser und 4 kg an Chlortrifluorethylen (CTFE) eingebracht.

[0052] Zur Synthese der Homopolymerkomponente (I) wurde der Autoklav auf die Reaktionstemperatur von 20 °C erwärmt, entsprechend einem Anfangsdruck von 6 bar absolut. Es wurde dann in den Autoklaven der Radikalinitiator in der Form einer Lösung von Trichloracetylperoxid (TCAP) in CFC-113, welche auf -17 °C gehalten wurde, mit einem Titer von gleich 0,12 g TCAP/ml, auf kontinuierliche Weise mit einer Fließrate von 6 ml/h während einer Reaktionszeit von 270 Minuten zugeführt.

[0053] Zur Synthese der Copolymerkomponente (II) wurden dann 320 g an Perfluorpropylvinylether eingebracht, und die Fließrate des Initiators wurde auf 15 ml/h erhöht. Die Polymerisation dauerte insgesamt 540 Minuten. Als die Umsetzung vorbei war, wurden die nichtumgesetzten Monomere entfernt, und das Produkt, das aus dem Autoklaven abgelassen wurde, wurde während ungefähr 16 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die Menge des erhaltenen trockenen Produkts betrug 485 g.

[0054] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur werden in Tabelle 1 berichtet.

MFI-Bestimmung der Homopolymerkomponente (I)

[0055] Die Synthese der Homopolymerkomponente (I) wurde wiederholt. Am Ende der Umsetzung wurden nichtumgesetzte Monomere entfernt, und das aus dem Autoklaven abgelassene Produkt wurde während ungefähr 16 Stunden bei 120 °C getrocknet.

[0056] Die Menge des erhaltenen trockenen Produkts betrug 120 g. Der erhaltene MFI beträgt 2,1 g/10'.

Beispiel 4 (Vergleich)

[0057] Derselbe Autoklav des Beispiels 1 wurde evakuiert, und es wurden nacheinander darin eingebracht:

- 1200 g an entmineralisiertem H₂O;
- 14 g einer Mikroemulsion, die gebildet wurde aus: 20 Gew.-% an Galden® D02, mit der Formel:



mit $m/n = 20$ und einem mittleren Molekulargewicht von 450; 40 Gew.-% eines Tensids mit der Formel:



mit $m1/n1 = 82,7$ und einem mittleren Molekulargewicht von 527; wobei der Rest aus Wasser gebildet war; - 3,0 g an Kaliumpersulfat, das in 200 g an entmineralisiertem H₂O gelöst war.

[0058] 400 g an CTFE und 33 g an Perfluorpropylvinylether wurden dann zwischen 1 °C und 5 °C in den Autoklaven eingebracht. Der Autoklav wurde dann auf die Reaktionstemperatur von 50 °C erwärmt. Nach 500 Minuten war der Druck von 7 bar absolut erreicht.

[0059] Die nichtumgesetzten Monomere wurden entfernt und der Latex bei Raumtemperatur aus dem Autoklaven abgelassen, mit einer Konzentration von 268 g/l an Wasser, das kryogenisch koaguliert wurde, das Polymer wurde dann abgetrennt und während ungefähr 16 Stunden bei 150 °C getrocknet.

[0060] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur werden in Tabelle 1 berichtet.

Beispiel 5 (Vergleich)

[0061] Beispiel 4 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß 300 g an CTFE, 6,5 g an Perfluorpropylvinylether eingebracht wurden, die Reaktionstemperatur auf 20 °C gebracht wurde und die UV-Lampe des Typs Hanau® TQ-150, die gegenüber dem Quarzfenster planiert war, eingeschaltet wurde. Es ist eine Hochdruckquecksilberlampe, welche eine Strahlung im Bereich von 240–600 nm emittiert, mit einer Leistung von 13,2 W für die Strahlung im Bereich von 240–330 nm. Nach 515 Minuten war der Druck von 4 bar absolut erreicht, und die Lampe wurde ausgeschaltet.

[0062] Die nichtumgesetzten Monomere wurden entfernt und der Latex bei Raumtemperatur aus dem Autoklaven abgelassen, mit einer Konzentration von 198 g/l an Wasser, das kryogenisch koaguliert wurde, das Polymer wurde dann abgetrennt und während ungefähr 16 Stunden bei 150 °C getrocknet.

[0063] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur werden in Tabelle 1 berichtet.

Beispiel 6 (Vergleich)

[0064] In einen emaillierten 18 l-Autoklaven, der mit Prallblechen und einem Rührer, der bei 450 Upm betrieben wird, ausgestattet war, wurden 8 l an entmineralisiertem Wasser, 4 kg an Chlortrifluorethylen (CTFE) und 160 g an Perfluorpropylvinylether eingebracht. Der Autoklav wurde dann auf die Reaktionstemperatur von 20 °C erwärmt, entsprechend einem Anfangsdruck von 6 bar absolut. In den Autoklaven wurde dann der Radikalinitiator in der Form einer Lösung von Trichloracetylperoxid (TCAP) in CFC-113, welche auf -17 °C gehalten wurde, mit einem Titer von gleich 0,12 g TCAP/ml, auf eine kontinuierliche Weise mit einer Fließrate von 30 ml/h während einer Reaktionszeit von 540 Minuten zugeführt.

[0065] Als die Reaktion vorüber war, wurden nichtumgesetzte Monomere entfernt, und das aus dem Autoklaven abgelassene Produkt wurde während ungefähr 16 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die Menge des erhaltenen trockenen Produkts betrug 950 g.

[0066] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur werden in Tabelle 1 berichtet.

Beispiel 7 (Vergleich)

[0067] In einen emaillierten 18 l-Autoklaven, der mit Prallblechen und einem Rührer, der bei 450 Upm betrieben wird, ausgestattet war, wurden 5 l an entmineralisiertem Wasser und 8 kg an Chlortrifluorethylen (CTFE) eingebracht.

[0068] Der Autoklav wurde dann auf die Reaktionstemperatur von 20 °C erwärmt, entsprechend einem Anfangsdruck von 6 bar absolut.

[0069] In den Autoklaven wurde dann der Radikalinitiator in der Form einer Lösung von Trichloracetylperoxid (TCAP) in CFC-113, welche auf -17 °C gehalten wurde, mit einem Titer von gleich 0,11 g TCAP/ml, auf eine kontinuierliche Weise mit einer Fließrate von 6 ml/h während der gesamten Dauer der Polymerisation (9 Stunden) zugeführt.

[0070] Das aus dem Autoklaven abgelassene Produkt wurde während ungefähr 16 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die Menge des erhaltenen trockenen Produkts betrug 550 g.

[0071] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen werden in Tabelle 1 berichtet.

Beispiel 8 (Vergleich)

[0072] Beispiel 7 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß in den Autoklaven der Radikalinitiator in der Form einer Lösung von Trichloracetylperoxid (TCAP) in CFC-113, die auf -17 °C gehalten wurde, mit einem Titer von gleich 0,09 g TCAP/ml, auf eine kontinuierliche Weise mit einer Fließrate von 22 ml/h während der gesamten Dauer der Polymerisation (9 Stunden) zugeführt wurde.

[0073] Das aus dem Autoklaven abgelassene Produkt wurde während ungefähr 16 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die Menge des erhaltenen trockenen Produkts betrug 940 g.

[0074] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen werden in Tabelle 1 berichtet.

Beispiel 9 (Vergleich)

[0075] Beispiel 7 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß in den Autoklaven der Radikalinitiator in der Form

einer Lösung von Trichloracetylperoxid (TCAP) in CFC-113, die auf -17 °C gehalten wurde, mit einem Titer von gleich $0,11\text{ g TCAP/ml}$, auf eine kontinuierliche Weise mit einer Fließrate von 32 ml/h während der gesamten Dauer der Polymerisation (9 Stunden) zugeführt wurde.

[0076] Das aus dem Autoklaven abgelassene Produkt wurde während ungefähr 16 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die Menge des erhaltenen trockenen Produkts betrug 1301 g .

[0077] Die Charakteristiken des erhaltenen Polymers und die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen werden in Tabelle 1 berichtet.

[0078] Der Vergleich der erfinderischen Polymere mit denen des Stands der Technik muß bei gleichen MFI-Werten und bei gleichem FPVE-Gehalt gemacht werden.

[0079] Wie bekannt ist, es kann auch aus Tabelle 1 erkannt werden, besitzen die CTFE-Homopolymere (Vergleichsbeispiele 7-9) mechanische Eigenschaften, die sich merklich verschlechtern, wenn der MFI ansteigt.

[0080] Die Polymere der vorliegenden Erfindung haben alle Bruchspannungen und Reißdehnungen, die deutlich besser sind als die der CTFE-Homopolymere und der CTFE/FPVE-Copolymere, die in den Beispielen 4-6 beschrieben werden, und halten sogar einen optimalen Satz der gesamten anderen mechanischen Eigenschaften aufrecht, insbesondere halten sie gute Streckspannungswerte aufrecht.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4 (*)	5 (*)	6 (*)	7 (*)	8 (*)	9 (*)
FPVE (Mol-%)	1,51	0,37	0,3	1,6	0,38	0,3	--	--	--
MFI (g/10')	7,7	0,49	9,6	9,8	0,47	9,6	0,3	3,4	7,7
R _{MFI}	0,0	10,6	0,22	-	-	-	-	-	-
T _{2f} (°C)	204,9	209,3	208,6	197,1	206,8	207,2	213,2	213,4	213,3
T _{xx} (°C)	169,9	176,4	167,0	162,0	172,4	170,6	169,6	170,5	177,9
<u>Mechanische Eigenschaften</u>									
bei 23 °C									
Elastizitätsmodul (MPa)	1229	1233	1164	1195	1242	1334	1334	1550	1331
Streckspannung (MPa)	39,5	40,2	39,8	35,6	39,8	44,4	42,1	43,8	45,1
Streckdehnung (%)	5,9	7,0	7,1	7,0	6,0	5,9	-	-	-
Bruchspannung (MPa)	41,2	40,9	24,7	33,5	33,9	21,6	34,3	29,2	24,8
Bruchdehnung (%)	190	170	114	154	69	32	127	65,3	40

(*) Vergleich

Patentansprüche

1. Thermoplastische perhalogenierte Chlortrifluorethylen(CTFE)-Polymere, die durch die folgenden Polymerkomponenten gebildet werden:

(I) 10–90 Gew.-% eines CTFE-Homopolymers

und

(II) 90–10 Gew.-% eines Copolymers von CTFE mit Comonomer (a), ausgewählt aus einem oder mehreren Perfluoralkylvinylethern mit der Formel:



wobei:

R_f eine C_2 - C_5 -Perfluoralkylgruppe ist,

was zu dem endgültigen Polymer (I) + (II) führt, wobei die Menge an (a) von 0,2 bis 5 Mol-% beträgt und das CTFE den restlichen Teil zu 100 Mol-% ausmacht.

2. Polymere nach Anspruch 1 mit einem R_{MFI} von weniger als 0,3 oder höher als 3, vorzugsweise weniger als 0,2 oder höher als 5, weiter bevorzugt weniger als 0,05 oder höher als 20, wobei der R_{MFI} das Schmelzindexverhältnis (MFI) ist, gemessen bei 265 °C und 10 kg an Last gemäß dem ASTM D 1238–88 Verfahren, der Polymerkomponente (I) und des endgültigen Polymers, Summe der Komponenten I und II.

3. Polymere nach Anspruch 2 mit einem R_{MFI} von weniger als 0,2, weiter bevorzugt weniger als 0,05, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkomponente (II) mehr als 1 Mol-% des Perfluoralkylvinylethers von (a) enthält.

4. Polymere nach den Ansprüchen 1–3, wobei der Perfluoralkylvinylether der Formel (a) Perfluorpropylvinylether (FPVE) ist.

5. Polymere nach den Ansprüchen 1–4 mit einem MFI von mehr als 0,1 g/10', vorzugsweise mehr als 0,5 g/10', weiter bevorzugt mehr als 2 g/10'.

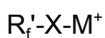
6. Polymere nach den Ansprüchen 1–5, wobei die Polymerkomponente (I) von 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 60 Gew.-% reicht.

7. Verfahren zur Herstellung der Polymerverbindungen gemäß den Ansprüchen 1–6 durch (Co)polymerisation der entsprechenden Monomere in Suspension in organischem Medium oder in Wasser oder in wäßriger Emulsion in der Gegenwart eines Radikalinitiators bei einer Temperatur im Bereich von –20 °C – 150 °C, vorzugsweise 0 °C – 100 °C, weiter bevorzugt 10 °C–70 °C.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Radikalinitiatoren ausgewählt werden aus:

- (i) Bis-acylperoxiden der Formel $(R_f-CO-O)_2$, wobei R_f ein C_1 - C_{10} -(Per)halogenalkyl oder eine Perfluorpolyoxyalkylengruppe ist, wobei das Bistrichloracetylperoxid und das Bis-dichlorfluoracetylperoxid bevorzugt sind;
- (ii) anorganischen Peroxiden, die in Wasser löslich sind, wie Persulfate oder Perphosphate von einwertigen Kationen; wobei Natrium- und Kaliumpersulfate bevorzugt sind;
- (iii) organischen oder anorganischen Redoxsystemen, wie Kaliumpersulfat/Natriumsulfit, Terbutylhydroperoxid/Metabisulfit.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7–8, wobei die (Co)polymerisation durchgeführt wird in Emulsion in Gegenwart von fluorierten Tensiden, ausgewählt aus den Produkten der Formel



wobei R'_f eine C_5 - C_{14} -(Per)fluoralkylkette oder eine -(Per)fluorpolyoxyalkylenkette ist, X gleich –COO oder –SO₃– ist, M⁺ ausgewählt ist aus: H⁺ und einem Alkalimetallion.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 7–9, wobei die Polymerisation durchgeführt wird in Gegenwart von Perfluorpolyoxyalkylen-Dispersionen, -Emulsionen oder -Mikroemulsionen oder von Fluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsionen mit hydrierten Endgruppen und/oder hydrierten sich wiederholenden Einheiten.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 7–10, wobei die Polymerisation durchgeführt wird unter Verwendung eines Radikalphotoinitiators in Gegenwart von sichtbarer ultravioletter Strahlung.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 9–11, wobei das Tensid ein Na⁺- oder K⁺-Salz ist, vorzugsweise K⁺, und der Initiator ein anorganisches Na⁺- oder K⁺-Salz ist, vorzugsweise Kaliumpersulfat.

13. Herstellungsverfahren nach den Ansprüchen 7–12 der thermoplastischen perhalogenierten Chlortrifluorethylen(CTFE)-Polymere, die gebildet werden durch die Polymerkomponenten (I) und (II) gemäß den Ansprüchen 1-6, wobei die Komponente (I) oder Komponente (II) in Gegenwart der Komponente (II) bzw. Komponente (I) synthetisiert werden, wobei weiter bevorzugt die Komponente (II) in Gegenwart der Komponente (I) synthetisiert wird.

14. Verwendung der Polymere gemäß den Ansprüchen 1–6 zur Herstellung von Fertigartikeln.

15. Verwendung der Polymere nach Anspruch 14, wobei die Fertigartikel Rohre, Bögen und Folien sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen