

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.01.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.01.1999 29.01.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19903657 1999/117780**

(33) Země priority: **DE US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.02.2002**
(Věstník č. 2/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/00528**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/44797**

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2751

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 8/22

C 08 F 214/26

C 08 F 214/28

B 29 C 47/00

(71) Přihlašovatel:

DYNEON GMBH & CO. KG, Burgkirchen, DE;

(72) Původce:

Kaulbach Ralph, Emmerting, DE;

Killich Albert, Burgkirchen, DE;

Kloos Friedrich, Kastl, DE;

Löhr Gernot, Burgkirchen, DE;

Mayer Ludwig, Burgkirchen, DE;

Peters Erik, Garching, DE;

Blong Thomas, Woodbury, MN, US;

Duchesne Denis, Woodbury, MN, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kopolymery tetrafluorethylenu a
hexafluorpropylenu s lepší tažností a způsob
jejich výroby**

(57) Anotace:

Z taveniny zpracovatelný, taveně granulovaný kopolymer FEP, který je tvořený 78 až 95 % hmotnostními jednotek monomeru tetrafluorethylenu, 5 až 22 % hmotnostními jednotek monomeru hexafluorpropenu a nejvýše 3 % mol. fluorovaného monomeru, který je kopolymerovatelný se směsí tetrafluorethylenu a hexafluorpropenu, který vykazuje poměr střední molekulové hmotnosti ke střední číselné hodnotě molekulové hmotnosti nižší než 2 a méně než 80 nestabilních koncových skupin na $1 \cdot 10^6$ atomů uhlíku, se získává emulzní polymerací ve vodě. Po polymeraci se kopolymer koaguluje, koagulovaný kopolymer aglomeruje na aglomerát, suší na sypký produkt při zabránění dílčího slinutí, uvede se do styku s účinným množstvím fluoru při teplotě od 60 °C až do teploty před slinováním, přičemž se nestabilní koncové skupiny převedou na stabilní koncové skupiny. Tavený granulát se výhodně zpracuje vodou s amoniakem, nebo se sloučeninou, uvolňující amoniak. Produkt je vhodný pro pohlávkání drátů a kabelů.

CZ 2001 - 2751 A3

30.07.01

JUDr. Miloš VSETECKA
advokát
120 00 PRAHA 2, HÁJEVKA 2

Kopolymery tetrafluorethylenu a hexafluorpropylenu s lepší tažností a způsob jejich výroby

Oblast techniky

Předložený vynález se týká tavených granulátů kopolymerů tetrafluorethylenu (TFE) a hexafluorpropylenu (HFP), zpracovatelných z taveniny, se zlepšenou zpracovatelností pro použití na dráty a kabely a způsobu použití těchto polymerů pro povlékání drátů a kabelových vodičů.

Dosavadní stav techniky

Kopolymery s TFE a HFP, zpracovatelné z taveniny, jsou nejlépe známe pod označením FEP. Takovéto kopolymery, jako perfluorované termoplasty, mají jedinečné konečné uživatelské vlastnosti, jako je odolnost proti chemikáliím, odolnost proti zvětrávání, obtížnou zápalnost, tepelnou stabilitu a vynikající elektrické vlastnosti. Jako podobné termoplasty se FEP může jednoduše formovat na povlečené dráty, hadice, trubky, fólie a filmy.

Pro svou vynikající tepelnou stabilitu a vzhledem k tomu, že není prakticky zápalný, se FEP často používá jako konstrukční materiál pro haly a shromažďovací prostory, aby se splnily přísné požární předpisy. Pro své vynikající elektrické vlastnosti se FEP též velmi doporučuje pro použití v kabelech pro přenos dat (EP-A 423 995).

Při extruzním povlékání drátů a kabelů se vyžadují vy-

soké rychlosti zpracování. Takové vysoké rychlosti extruze jsou však u mnohých termoplastů omezeny trháním taveniny. Trhání taveniny vede k hrubým povrchům a/nebo k nestejnoměrným tloušťkám stěn. Proto se doporučuje, aby se pro zvýšení rychlosti extruze používal kopolymer s velmi širokým rozdělením molekulových hmotností, například u FEP podle US-A-4 552 925.

Aby se podstatně rozšířilo rozdělení molekulových hmotností, často se používá směs alespoň dvou FEP se značně rozdílnými molekulovými hmotnostmi. Molekulové hmotnosti se většinou charakterizují viskozitou taveniny nebo indexem toku taveniny (hodnota MFI). Požadované směsi se často získávají tak, že se složky odděleně vyrobí polymerací a potom se ve formě latexu, perliček nebo práškových produktů smísí před tavnou granulací. Výroba těchto směsí je proto nesnadná a drahá.

Jiné směsi FEP byly popsány v DE 26 13 642 a DE 28 13 795.

Tyto směsi jsou údajně výhodné, aby se potlačilo pění během stabilizačního pochodu FEP. Při tom se polymer zpracovává při vysoké teplotě (až 400° C), výhodně vodní parou. Tímto postupem se odstraní tepelně nestálé koncové skupiny (většinou skupiny COOH- a CONH₂-). Tyto koncové skupiny se mohou snadno zjistit infračervenou spektroskopií.

Tyto směsi vykazují velmi široké rozdělení molekulových hmotností, což podle všeobecného názoru odborníků zlepšuje extrudovatelnost.

Pro zpracování FEP, zejména pro povlékání drátů, se

musejí odstranit tepelně nestálé koncové skupiny. Rozkladná reakce nestálých koncových skupin, popsaná v "*Modern Fluoropolymers*" John Scheirs, Wiley & Sons 1997, s. 228, vede k bublinám a dírkám v konečných produktech. Tavná granulace nestabilizovaných polymerních pryskyřic vede ke škodám z koroze na použitých aparaturách a ke znečištění vyrobeného tavného granulátu kovy. Stabilizační postup, popsaný v DE 26 13 642 a DE 26 13 795 se však obtížně provádí, protože vzhledem k použití vodní páry vyvstávají korozní problémy na používaných aparaturách.

Kovové nečistoty se těžko potlačují a mohou vést k odbourávání a rozkladu kopolymeru při vysokých teplotách zpracování. Tento rozklad vede ke zbarvení a odbourávání, jakož i k usazeninám na tryskách. Při tom jde o nashromažďování frakcí molekul polymeru na povrchu výstupu trysky, které negativně ovlivňuje pochod povlékání. Kromě toho mohou též nastat tzv. "kuželové lomy". Při povlékání drátu se tavením ztekucený polymer extruduje ve formě trubice nebo pláště a pomocí vakua se navléká na drát. Kuželové lomy jsou přerušeni nebo lomy, ke kterým při tomto procesu dochází. Vždy když k takovému kuželovému lomu dojde, musí se povlékání začít znovu a vyčkat, až se systém opět dostane do rovnováhy. To vede k tomu, že se obtížně dosahují dlouhé doby provozu. ~~Kromě toho se snižuje produktivita.~~

Teploty při extruzi se dále musejí udržovat co nejnižší, aby se působilo proti rozkladným reakcím a vznik plynnému vzniku jedovatých plynů, jejichž rychlost se stoupající teplotou znatelně roste. Na druhé straně vyvolávají nižší teploty při extruzi vyšší viskozitu taveniny a tím dřívejší výskyt přetržení taveniny. Snížení mezní viskozity taveniny omezením molekulové hmotnosti vede k horším mecha-

nickým vlastnostem.

Z toho plyne, že se materiál musí učinit tepelně stabilnější nejen odstraněním tepelně nestálých koncových skupin, ale též zábranou znečištění kovy a střížného a/nebo tepelného odbourávání příslušných frakcí molekulové hmotnosti.

Další možností odstranění nestabilních koncových skupin je dodatečná fluórace, například podle GB-A-1 210 794, US-A-4 743 658 a EP-B-457 225. Při tomto postupu se obecně používá elementární fluor zředěný dusíkem a pracuje se při zvýšené teplotě až do oblasti tavení polymeru. Polymer se při tom může fluorovat ve formě tavného granulátu, aglomerátu nebo práškových produktů. Také zde se též musí zabránit příliš silnému znečištění kovy.

V EP-B-222 945 je popsána fluorace tvrzených aglomerátů, které se tam označují jako granulát.

Fluorace vede k perfluorovaným koncovým skupinám, na-proti tomu výše popsané zpracování vlhkým teplem nemůže mechanisticky vést k tvorbě profluorovaných polymerních pryskyřic. Soudí se, že v tomto případě jsou v hlavním řetězci polymeru vloženy dvojné vazby, které vyvolávají danou tepelnou nestabilitu. Tyto vazby možná způsobují zbarvení při déle trvajícím působení vysokých teplot.

V US-A-4 626 587 je popsána další odbourávací reakce FEP. Při tom má reakce začít tím, že se nejprve při teplotách nad teplotou tavení štěpí diády HFP uprostřed řetězce. Takové diády se tvoří při radikálové polymeraci rekombinací odpovídajících radikálů polymeru jako krok odlomení. Zničení

30.07.01

diád za podmínek zpracování vede k rozpůlení molekulové hmotnosti těchto řetězců polymeru, což negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti polymeru, a kromě toho k tvorbě nestabilních koncových skupin. Podle US-A-4 626 587 se takové diády zničí působením velmi vysokých stříhových hodnot na materiál při teplotě, která leží podstatně nad teplotou tavení. Tento postup je mimo jiné velice drahý.

Další způsob snížení nestability hlavního řetězce je zveřejněn v EP-A-789 038. Při tom se zakončení radikálů polymeru potlačí použitím relativně vysokých množství prostředku pro přenos řetězců.

Podstata vynálezu

Předložený vynález poskytuje materiál pro povlékání drátů a kabelů, který se může zpracovávat při vyšších rychlostech a vyšších teplotách a umožňuje delší doby běhu stroje. Vynález dále poskytuje způsob výroby, který je hospodárnější a ve vztahu k trvalejší kvalitě je lépe říditelný. Kromě toho vynález poskytuje způsob snížení tvorby usazenin na trysce a četnosti kuželových lomů při extruzním povlékání drátů nebo kabelů.

U polymeru podle vynálezu se jedná o kopolymer TFE a HFP. Má obsah HFP v rozmezí od 5 do 22 % hmotnostních, výhodně od 10 do 18 % hmotnostních, obsah TFE od 98 do 78 % hmotnostních, výhodně od 90 do 82 % hmotnostních a případně obsahuje až 3 mol % fluorovaného monomeru, který je kopolymerovatelný s HFP a TFE. U případně přítomného komonomeru se jedná výhodně o perfluoralkylvinylether podle EP-A-789 038 a DE-C-27 10 501. Obsah monomeru se může zjistit infračer-

30.07.01

venou spektroskopii, jak je popsáno v US-A-4 552 925. Polymery podle vynálezu mají zpravidla teplotu tavení od 240 do 275 °C , výhodně od 245 do 265 °C .

Polymer podle vynálezu je v podstatě prostý tepelně nestabilních koncových skupin, jejichž odstranění probíhá dodatečnou fluorací aglomerátu. Pojem "v podstatě prostý koncových skupin" znamená méně než 80 koncových skupin na milion atomů uhlíku, výhodně méně než 40 koncových skupin a obzvláště méně než 30 koncových skupin na milion atomů uhlíku. Látka vykazuje vysoký stupeň čistoty se zřetelem na obsah kovů, tj. že celkový obsah železa, chromu a niklu leží pod 200 ppb (= dílů na bilion), výhodně pod 100 ppb.

Polymer podle vynálezu, používaný k povlákání drátů a kabelů, vykazuje velmi úzké rozdělení molekulových hmotností, to znamená poměr M_w/M_n méně než 2 (M_w = hmotnostní střed, M_n = číselný střed molekulové hmotnosti). Minimální hodnota tohoto poměru se blíží k 1,5. Toto je v protikladu ke kvalitám FEP, doporučeným pro povlákání drátu vysokým rychlostmi extruze, pro které se doporučuje široké rozdělení molekulových hmotností. Šíře rozdělení molekulových hmotností se stanoví podle *W.N. Tuminello*, *Polym. Eng. Sci.* 26, 1339 (1986). Pro povlákání drátů vysokou rychlostí extruze je hodnota indexu toku taveniny $MFI \geq 15$. Nižší hodnoty indexu toku taveniny jsou užitečné pro jiná použití, například pro napěněné koaxiální kabely. Tento polymer je výhodně v podstatě prostý nestabilních koncových skupin. Zcela obzvláště výhodně se jedná o polymer podle vynálezu.

Tavně granulovaný kopolymer podle vynálezu s hodnotou indexu toku taveniny MFI 24 a s 15 % hmotnostními HFP se

může vyrábět jak dále popsáno dále. Tento polymer se může provozovat v extruderu na povlékání drátů při například 390 °C s rychlostí 454 m/min po dobu běhu stroje 6 hodin a sice bez zbarvení, bez výskytu usazenin na trysce a s méně kuželovými lomy, než je tomu s FEP obchodní kvality. Příčiny tohoto překvapivě dobrého výkonu nejsou zcela jasné.

Přes úzké rozdělení molekulových hmotností je možné dosáhnout vysoké rychlosti zpracování. Jak již bylo výše uvedeno, odborníci vycházejí z toho, že k docílení takto vysokých rychlostí zpracování je potřebné široké rozdělení molekulových hmotností. Nyní bylo zjištěno, že je lepší úzké rozdělení molekulových hmotností, čímž byl překonán panující předsudek.

Nadto při zpracování nevzniká žádné zbarvení. To je znakem toho, že nedochází k žádným rozkladným reakcím. Hodnota indexu toku taveniny MFI extrudovaného materiálu je prakticky nezměněná. Počet koncových skupin, zjištěných infračervenou spektroskopií, neroste. Ze všech těchto nálezů lze usoudit, že nedochází k žádnému významnému odbourávání řetězce. Toto pozorování ukazuje, že v materiálu nejsou žádné slabé vazby v hlavním řetězci, jako jsou například diády HFP (US-A-4 626 587).

Jak prokazuje chybějící zbarvení, jakož i téměř nezměněná hodnota indexu toku taveniny MFI a téměř nezměněný počet koncových skupin, ani při vyšších teplotách zpracování nenastává žádný znatelný rozklad. Soudí se, že to vede ke sníženému zanášení trysky a k silnému poklesu četnosti kuželových lomů. Tak se kopolymer podle vynálezu vyznačuje překvapivě vysokou tepelnou stabilitou i při zatížení střihem. Proto se polymer podle vynálezu může s výhodou použít též

pro jiné účely použití.

Průkaz chybění rozkladných reakcí je překvapivý a ještě není zcela objasněn. Soudí se, že kovové nečistoty, zejména těžké kovy, jako je železo, nikl a chrom, by mohly vyvolávat rozkladné reakce. Ve skutečnosti prokázala analýza aktivací neutronů, že použitý materiál obsahuje jen méně než 50 ppb iontů železa, niklu a chromu. Kopolymer podle vynálezu se tak může zařadit jako vysoce čistý.

Polymer podle vynálezu se může vyrábět dále popsáním způsobem.

Polymerace se může provádět jako radikálová vodná emulzní polymerace, jak je známo zesoučasného stavu techniky (viz US-A-2 946 763). Jako iniciátor se používá peroxodisulfát amonný nebo draselný. Jako emulgátory se používají běžné emulgátory, například amonná sůl kyseliny perfluoroktanové. Ke kompozici se mohou přidávat pufrující látky, jako například NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, nebo NaHCO_3 . Používají se obvyklé prostředky pro přenos řetězců, jako je například H_2 , nižší alkany, methylenfluorid nebo methylenchlorid. Je nutné zabránit použití prostředků pro přenos řetězců, obsahujících chlor nebo brom. Tyto látky mohou při fluoraci vyvolat silné korozní škody. ~~Polymerační teplota může činit~~ 40 až 120 °C a výhodně 50 až 80 °C ; tlak při polymeraci může činit 800 až 2500 kPa, výhodně 1000 až 2000 kPa. Předloží se HFP a do reaktoru se podle pravidel kopolymerace dodává (viz například "Modern Fluoropolymers" John Scheirs, Wiley & Sons, (1997), s. 241). Výhodná polymerační kompozice je prostá solí alkalických kovů.

Dále se kopolymerace provádí výhodně tak, že se

v protikladu k EP-A-789 038 nepoužije žádný prostředek pro přenos řetězce. Prostředky pro přenos řetězce automaticky vedou k rozšíření rozdělení molekulových hmotností. Vynesení rychlosti polymerace proti času má mít tvar křivky, popsané v "*Modern Fluoropolymers*" John Scheirs, Wiley & Sons, (1997), s. 226). Jak je v této publikaci uvedeno, může se v nepřítomnosti prostředku pro přenos řetězce poměr M_w/M_n snadno vypočítat z vynesení rychlosti proti času pomocí rovnice (6), str. 230, přičemž se soudí, že k přerušení dochází výhradně v důsledku rekombinace. Při nízkých konverzích vede rekombinace k poměru M_w/M_n 1,5. Přerušení vyvolané hlavně přenosem řetězce vede k poměru M_w/M_n 2.

Radikálová polymerace se může provádět i v nevodném prostředí, například R 113, jak je popsáno v US-A-3 528 954. Tento nevodný postup však není výhodný, protože se soudí, že poskytuje též nižší podíly vysokomolekulárních produktů v důsledku projevujícího se gelového efektu při této "suspenní polymeraci". Pravděpodobnější je, že gelovým efektem vznikají slabé vazby hlavního řetězce (HFP diády). Vznik gelového efektu při vodné emulzní polymeraci je zcela nepravděpodobný, protože k růstu řetězce a k přerušení řetězce dochází na povrchu částic latexu.

Disperze, vznikající při polymeraci, se koaguluje
mechanicky homogenizátorem (viz EP-B-591 888) a aglomeruje organickou kapalinou, nemísitelnou s vodou, například benzinem, jako je v současné technologii známo (viz "*Modern Fluoropolymers*" John Scheirs, Wiley & Sons, (1997), s. 227). U aglomerátů se jedná o sypké perličky o průměru od 0,5 do 2 mm. Sypkost je výhodná z hlediska technicky bezpečného provádění dalších kroků zpracování. Sušení aglomerátů probíhá proplachováním dusíkem a pak za vysokého vakua při

teplotách do 180 °C .

Rovněž je možná chemická koagulace aglomerátů. K tomu se všeobecně používají kyseliny. To je nevýhodné, protože to vede při všech dalších krocích zpracování k velmi vysokému obsahu kovových nečistot. Aglomerát se pak může při teplotách od 60 do 150 °C , výhodně při 100 až 140 °C fluorovat směsí fluoru s dusíkem. Směs obecně obsahuje 10 % hmotnostních fluoru. Fluorace pokračuje tak dlouho, až se odstraní 90 až 95 % koncových skupin původního aglomerátu. Vyšší teploty při fluoraci mohou vést k těžko kontrolovatelným změnám hodnoty indexu toku taveniny MFI, které mohou činit až 30 %. To může vést k rozšíření rozdělení molekulových hmotností a záporně ovlivnit výkonnost. V důsledku toho se nedosáhne reprodukovatelnosti, čímž je záporně ovlivněna kvalita a uniformita drátů a kabelů, povlečených polymerem. Protože se doby reakce vyššími teplotami výrazně nezkrátí, nepovažují se vyšší fluorační teploty za výhodné. Nadto mohou vyšší teploty vést k tomu, že se materiál předslinuje, nebo dokonce slinuje a nalepí se na stěny přístroje. Fluorace se provádí v sušičce se šikmou osou otáčení, která materiál udržuje v pohybu. Tak se docílí homogenní reakční podmínky. Sypký aglomerát nemá pokud možno obsahovat žádné jemné podíly a mechanicky má být stabilní tak, aby se při další manipulaci jemné podíly v podstatě netvořily. Jemné podíly mohou záporně ovlivnit spolehlivost postupu. Vytvrzování aglomerátu, jak je popsáno v EP-B-222 945, se zde může vypustit.

Fluorace aglomerátu má dvě výhody. Není řízena difuzí, protože se koncové skupiny nacházejí na povrchu částic latexu. Reakční doby jsou proto relativně krátké. Kromě toho je nevytvrzený aglomerát tak měkký, takže se ze stěn sušičky

se šikmou osou otáčení nestírají kovové nečistoty. Tak se sníží obsah kovových nečistot. Oboje se při fluoraci tavného granulátu nemůže stát. V tomto případě jsou pro fluoraci potřebné vyšší teploty a podstatně delší doby reakce, aby se vyrovnaly se skutečností, že reakce probíhá pod řízením difuzí. Kromě toho tvrdý a ostrý tavný granulát seškrabává ze stěn sušičky se šikmou osou otáčení značné množství kovu. Prodloužení reakční doby vede k silnějšímu znečištění kovu. Tyto nečistoty se obtížně odstraňují. Změřená velikost kovových nečistot při použití granuláčního postupu roste o dva řády.

Fluorovaný aglomerát se pak taveně granuluje.

Při sušení a fluoraci se aglomerát do určité míry rozmělnuje. Při tom vznikají jemné podíly, které brání sypkosti materiálu. Je výhodné fluorovaný aglomerát před tavnou granulací slisovat. Tak se dosáhne spolehlivější stálá rychlost přidávání.

Tavná granulace fluorovaných aglomerátů ve srovnání s tavnou granulací nefluorovaných aglomerátu má četné výhody. Tavná granulace probíhá prakticky bez rozkladu. Hodnota indexu toku taveniny MFI zůstává téměř nezměněná. Toto zjištění umožňuje usoudit, že v podstatě neexistují žádné slabé vazby hlavního řetězce. Koroze použitých přístrojů je podstatně redukována. Proto kovové nečistoty vznikají jen v nevýznamném množství. Emise plynných produktů rozkladu na výstupu z trysky je podstatně zredukována (například o čtyři řády). Celý postup je tím podstatně bezpečnější. Vznik úsad v trysce je podstatně zredukován. Proto se postup snadněji kontroluje. Tavné granuláty na rozdíl od tavných granulátů nefluorovaných aglomerátů, které z extruderu obvykle vy-

stupují často hnědé, nevykazují žádné zbarvení.

Hodnota indexu toku taveniny MFI tavného granulátu, připraveného výše popsaným postupem, jen slabě roste ve srovnání s kopolymerem, vycházejícím z polymerace, a to o asi 10 %. Tím se snadněji dosahuje neměnná kvalita.

Tavný granulát se podrobuje, jak je popsáno v DE-A-195 47 909, zpracování vodou, aby se odstranily těkavé podíly a skupiny COF. Protože se prakticky nevyskytují plynné produkty rozkladu a kyselé koncové skupiny, též zde se významně snižuje koroze nádob z nerezové oceli na zpracování vodou. Kromě toho se snižuje další znečištění těžkými kovy. Nadto se odstraní soli, rozpustné ve vodě, pocházející z výrobního postupu. Množství extrahovatelného fluoridu se sníží na méně než 1 ppm.

Zkušební metody

Hodnota indexu toku taveniny MFI se měří podle ASTM 1238 (DIN 53735) při 372 °C při zatížení 5 kg. Hodnota MFI se může přepočítat na hodnotu viskozity v 0,1 Pas (Poise) tak, že se číslo 53150 dělí hodnotou MFI (g/10 min).

Obsah HFP se může stanovit spektroskopii FTIR podle US-A-4 552 925. Absorpce při vlnočtech 980 cm⁻¹, příp. 2350 cm⁻¹ se stanoví na filmu o tloušťce 0,05 ± 0,01 mm, který byl zhotoven při 350 °C, a pomocí spektrometru FTIR-Nicolet Magna 560. Obsah HFP se určí pomocí rovnice:

$$\text{Obsah HFP (hmotnostní \%)} = A_{980}/A_{2350} \times 3,2$$

Koncové skupiny (-COOH, -COF, -CONH₂) se stanoví pomocí

spektroskopie FTIR, jak je popsáno v EP-B-226 668 a v US-A-3 085 083. Při tom se použije film, vyrobený při teplotě 350 °C, o tloušťce 0,1 mm, a referenční film z materiálu, který neobsahuje žádnou z analyzovaných koncových skupin. Použil se FTIR spektrometr Nicolet Magna 560 s programem v interaktivním substrakčním režimu. Pod údajem počtu koncových skupin se rozumí součet izolovaných a asociovaných skupin COOH-, CONH₂- a COF-.

Teploty tavení kopolymeru se stanovily pomocí DSC podle ASTM D 4591-87 s rychlostí ohřevu 10 K/min. Zde uvedená teplota tavení je teplota píku endothermu při druhém tavení.

Šířka rozdělení molekulových hmotností, která je charakterizována poměrem Mw/Mn, byla stanovena reologickou spektroskopií pomocí "Advanced Rheometer Expansion System" (ARES) firmy Rheometric Scientific. Měření se prováděla při 372 °C a vyhodnotila se podle metody *W.H.Tuminello*, *Polym.Eng.Sci.*, 26, 1339 (1989).

Pro stanovení obsahu kovů se vzorky extrahovaly při teplotě místnosti po 72 hodin pomocí 3% HNO₃ a extrakty se analyzovaly pomocí atomové absorpční spektroskopie.

Obsah extrahovatelných fluoridových iontů v tavném granulátu se stanovil metodou, uvedenou v EP-B-220 910. Extrakce se však prováděla pouze vodou.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Do reaktoru 1500 l z nerezové oceli se předložilo 1000 l deionizované vody se 3 kg amonné soli kyseliny perfluoroktanové. Vzduch se odstranil evakuací a propláchnutím dusíkem. Reaktor se zahřál na 70 °C a na této teplotě se udržoval. Pak se přidaly 2 kg 25% roztoku amoniaku. Reaktor se natlakoval pomocí TFE a HFP na celkový tlak 1700 kPa, přičemž parciální tlak HFP činil 1250 kPa. Polymerizace se spustila během 10 minut přidáním 1600 g persíranu amonného jako roztoku v 5 l deionizované vody. V reaktoru se udržoval konstantní tlak dodáváním plynné směsi TFE/HFP. Hmotnostní poměr TFE/HFP činil 0,14. Po 6 hodinách se reakce ukončila přerušением přívodu monomeru. Monomery se vypustily odtlakováním reaktoru. Po ochlazení na teplotu místnosti se reaktor vypustil. Podíl pevných látek v disperzi polymeru činil 29 %. Disperze byla prakticky prostá koagulátu. Hodnota MFI činila 20 g/10 min. Obsah HFP v kopolymeru dosahoval 13 % hmotnostních. Teplota tavení činila 255 °C. Kopolymer vykazoval 660 koncových skupin COOH na 10⁶ atomů uhlíku. Změřený poměr Mw/Mn činil 1,7, naproti čemuž poměr Mw/Mn, vypočtený z vynesení rychlosti polymerace proti času vykázal hodnotu 1,6.

Disperze se v homogenizátoru koagulovala a benzinem aglomerovala. Aglomerát se třikrát promyl deionizovanou vodou a sušil se 6 hodin v sušičce se šikmou osou při 180 °C, přičemž se nejprve proplachoval dusíkem a pak se dosušil ve vakuu.

Získaný aglomerát se rozdělil na dvě části. Jedna část

30.07.01

se pak tavně granulovala, promyla vodou a usušila, při čemž se vyvíjela kávově hnědá barva. Po fluoraci a opětovném zpracování vodou k odstranění zbývajících koncových skupin COF- zbarvení zmizelo. Tento vzorek se označil jako A0. Materiál měl 43 koncových skupin na milion atomů uhlíku. Druhá část aglomerátu byla nejprve fluorována, pak tavně granulována, zpracovala se vodou a usušila. Tento vzorek s označením A1 vykázal pouze 18 koncových skupin na milion atomů uhlíku

Při každém kroku postupu se extrakčním způsobem stanovil obsah železa, niklu a chromu. Výsledky jsou spolu s počtem koncových skupin uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Znečištění kovy vzorků A0 a A1 v různých krocích postupu. Aglomerát vykazoval 660 koncových skupin

Vzorek A0: Fluorizace taveného granulátu (srovnání)

Kroky postupu					
Kovové ionty	Aglomerát (ppb)	Tavný granulát (ppb)	po zprac. vodou (ppb)	fluor. tavný granul (ppb)	konečný produkt po promytí vodou (ppb) *
Fe	10 ¹⁰	247 ³³	198	892	550
Ni	>10	41	22	56	21
Cr	>10	38	19	71	27

*) 43 koncových skupin na milion atomů uhlíku

30.07.01

Vzorek A1

Fluorace aglomerátu (vynález)

Kroky postupu				
Kovové ionty	Aglomerát (ppb)	fluor. aglomerát (ppb)	fluor. tavný granul (ppb)	konečný produkt po promytí vodou (ppb)*
Fe	10	14	18	14
Ni	> 5	>5	>5	>5
Cr	> 5	>5	>5	>5

*] 18 koncových skupin na milion atomů uhlíku

Flurace se prováděla v sušičce se šikmou osou o objemu 300 l z nerezové oceli směsí 10 % fluoru s dusíkem při 140 °C (vzorek A0), případně při 100 až 140 °C (vzorek A1). Podrobnosti jsou v tabulce 2. Směs s fluorem se musela vícekrát vyměnit (doplnění). Na konci fluorace se přebytečný fluor z reaktoru vytlačil vzduchem. Přebytečný fluor se absorboval proháněním proudu vzduchu v násypu granulátu Al_2O_3 a v pračce, která obsahovala vodnou disperzi CaCO_3 .

Tabulka 2

Podmínky fluorace vzorků A0 a A1

Vzorek	Stav	Reakční teplota (°C)	Počet*) doplnění	Celková doba reakce (h)	Konečný počet**) koncových skupin
A0	tavený granulát	200	16	8,5	43
A1	aglomerát	140	7	4	12

*) Doplnění po každé půlhodině, kromě poslední hodiny

**) Koncové skupiny jsou součtem skupin COOH, COF a CONH₂ na milion atomů uhlíku

Zpracování tavného granulátu vodou (viz DE-A-195 47 909) se provádělo v reaktoru 1000 l z nerezové oceli. Do reaktoru se předložilo 200 kg tavného granulátu a 400 l deionizované vody s 1 l 25 % roztoku amoniaku. Reaktor se zahřál na 100 °C a na této teplotě se udržoval v případě nefluorovaného tavného granulátu po 4 hodiny a v případě fluorovaného tavného granulátu 1 hodinu. Tato reakční doba byla potřebná k tomu, aby se obsah koncových skupin COF- snížil na méně než 5 ppm. Reaktor se ochladil dvojí výměnou vody. Produkt se usušil vháněním horkého vzduchu do reaktoru. Tavný granulát vykazoval obsah extrahovatelných fluoridových 0,1 ppm.

P ř í k l a d 2

Vzorek A11 se spolu s obchodním produktem s označením

30.07.01

C1 zpracoval v extruderu na povlékání drátu při dvou souborech podmínek. Vzorek A11 se vyrobil jako A1, měl však hodnotu MFI 24 g/10 min. Při polymeraci a zpracování se u A11 postupovalo jako u A1. A11 vykazoval 28 koncových skupin a obsah železa 18 ppb. Naměřený poměr M_w/M_n činil 1,6. Vypočtená hodnota činila 1,7. Obsah extrahovatelných fluoridových iontů činil 0,2 ppm.

Podmínky povlékání jsou v tabulce 3.

Tabulka 3

Chování materiálu podle vynálezu při povlékání ve srovnání s obchodním produktem C1 a se vzorkem A0

Běh č.	1	2	3
Vzorek	A11	A11	C1
MFI (372/5) v g/10 min	24	24	21
Teplota mědění drátu (°C)	176	193	177
Délka kužele (cm)	5,1	3,8	5,1
Teplota trysky (°C)	380	391	380
Rychlost extruderu (ot/min)	21,3	24,7	18,5
Přímková rychlost (m/min)	521	611	427

Profily teplot, které nejsou v tabulce uvedeny, byly k maximalizaci přímkového výkonu poněkud doregulovány, přičemž odchylky výstřednosti izolace se udržovaly mezi 0,00076 a 0,0018 cm.

V bězích 1 a 2 se během doby běhu nezjistily ani značné usazeniny v trysce, ani lomy kužele. V běhu 3 se při stejné

době běhu zjistily značné usazeniny v trysce a lomy kužele. Při stárnutí C1 nad teplotou tavení (tj. 250 °C) vzniklo znatelné hnědé zabarvení.

P ř í k l a d 3

Vzorky A11, A12 a obchodní produkty se zpracovaly na mírně odchylných extruderech pro povlékání drátů.

Podmínky povlékání jsou v tabulce 4.

Tabulka 4

Chování materiálů podle vynálezu při povlékání ve srovnání se dvěma obchodními produkty

Běh č.	1	2
Vzorek	A11/A12	C2
MFI (372/5) v g/10 min	24/23	25
Teplota měděn. drátu (°C)	193/190	177
Délka kužele (cm)	5,1	5,1
Teplota trysky (°C)	404	404
Rychlost extruderu (ot/min)	42,5	32,0
Přímková rychlost (m/min)	518	415/417

Profily teplot byly k maximalizaci přímkového výkonu poněkud doregulovány, při čemž odchylky výstřednosti izolace se udržovaly mezi 0,00076 a 0,0018 cm.

V běhu č.1 se v období 29 hodin při extruzi drátů

30.07.01

v modré, zelené, oranžové, hnědé a bílé barvě nepozorovaly žádné znatelné úsady v trysce a jen 2 lomy kužele.

V běhu č. 2 se během doby 24 hodin zjistily značné usazeniny v trysce a průměrně 6 až 8 lomů kužele.

PROJEKT VŠETČNÁ
stavba
stavba 2, stavba 2

Patentové nároky

1. Tavně granulovaný kopolymer, zpracovatelný z taveniny, tvořený v podstatě 78 až 95 % hmotnostními jednotkami monomeru tetrafluorethylenu, 5 až 22 % hmotnostními jednotkami monomeru hexafluorpropenu a nejvýše 3 mol % fluorovaných monomerů, které jsou kopolymerovatelné se směsí tetrafluorethylenu a hexafluorpropenu, vykazuje poměr střední molekulové hmotnosti ke střední číselné hodnotě molekulové hmotnosti nižší než 2 a má méně než 80 nestabilních koncových skupin na $1 \cdot 10^6$ atomů uhlíku a získává se vodnou emulzní polymerací.
2. Kopolymer podle nároku 1, který obsahuje méně než 200 ppb těžkých kovů.
3. Kopolymer podle nároku 1 nebo 2, který obsahuje méně než 40 nestabilních koncových skupin na $1 \cdot 10^6$ atomů uhlíku.
4. Kopolymer podle nároku 1 nebo 2, který v podstatě neobsahuje žádný extrahovatelný fluorid.
5. Způsob výroby kopolymeru, který je tvořený v podstatě 78 až 95 % hmotnostními jednotek tetrafluorethylenu, 5 až 22 % hmotnostními jednotek hexafluorpropenu a nejvýše 3 mol % fluorovaných monomerů, které jsou kopolymerovatelné se směsí tetrafluorethylenu a hexafluorpropenu, vykazuje poměr střední molekulové hmotnosti ke střední číselné hodnotě molekulové hmotnosti nižší než 2 a má méně než 80 nestabilních koncových skupin na $1 \cdot 10^6$ atomů uhlíku, při němž se monomery ve vodném prostředí polymerují vodnou emulzní

polymerací, kopolymer se v podstatě mechanickými prostředky koaguluje, koagulovaný kopolymer se aglomeruje tak, že se uvede do styku s kapalinou; v podstatě nemísitelnou s vodou, aglomerát se izoluje, suší bez dílčího slinutí na sypký produkt, sypký aglomerát se při teplotě od 60 °C až do teploty slinutí uvádí do styku s účinným množstvím fluoru tak dlouho, že se nestabilní koncové skupiny převedou na v podstatě stabilní koncové skupiny, fluorovaný aglomerát se tavně granuluje a tavný granulát se při teplotě od 60 do 130 °C uvádí do styku s vodou.

6. Způsob podle nároku 5, při kterém se použije vodné polymerační medium, které je v podstatě prosté prostředků pro přenos řetězců.
 7. Způsob podle nároku 5, při kterém se jako polymerační medium použije voda.
 8. Způsob podle nároku 5, při kterém se použije polymerační medium, které je v podstatě prosté iontů alkalických kovů.
 9. Způsob podle nároku 5, při kterém se při aglomeraci použije organická kapalina, prostá atomů halogenů.
-
10. Způsob podle nároku 5, při kterém se fluorace provádí při teplotě od 60 do 150 °C.
 11. Způsob podle nároku 5, při kterém se tavný granulát uvádí do styku s vodou, obsahující 0,01 až 1 % hmotnostní amoniaku, nebo sloučeniny, která za podmínek styku amoniak uvolňuje.

12. Způsob snížení četnosti lomů kužele při povlákání drátů, zahrnující kroky:

a) příprava kopolymeru, získaného z 78 až 95 % hmotnostních tetrafluorethylenu, 5 až 22 % hmotnostních hexafluorpropenu a nejvýše 3 % hmotnostních fluorovaných monomerů, které jsou kopolymerovatelné se směsí tetrafluorethylenu a hexafluorpropenu, který vykazuje poměr střední molekulové hmotnosti ke střední číselné hodnotě molekulové hmotnosti nižší než 2;

b) příprava drátu nebo vodivého kabelu;

c) extruze kopolymeru okolo vodiče při teplotě, která postačuje k dosažení stejnoměrného toku polymeru.

13. Způsob podle nároku 12, při kterém polymer vykazuje méně než 80 nestabilních koncových skupin na $1 \cdot 10^6$ atomů uhlíku.

14. Způsob podle nároku 12 nebo 13, při kterém polymer obsahuje méně než 200 ppb těžkých kovů.

15. Povlečený drát, vyrobený způsobem podle některého z nároků 12 až 14.
