

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50690

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 25. X. 1962 (P 99 934)

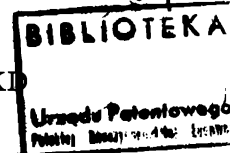
Pierwszeństwo: 30. X. 1961 Włochy

Opublikowano: 14. III. 1966

Kl. 39 ~~39~~

MKP C-08-2

UKD



Właściciel patentu: Dario Sanesi, Gian Carlo Bernardi, Giaufanco Diotalleri

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

Sposób wytwarzania kopolimerów zawierających mery co najmniej jednej olefiny całkowicie podstawionej fluorem

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kopolimerów zawierających mery co najmniej jednej olefiny całkowicie podstawionej fluorem.

Polimery fluorowanych olefin, zwłaszcza polimery olefin podstawionych fluorem całkowicie lub w wysokim stopniu, znane są od dawna w związku z ich szczególną chemiczną obojętnością i wybitną odpornością chemiczną i termiczną.

Z tego względu szczególne znaczenie mają homopolimery czterofluoroetyleny. Policzterofluoroetylen zachowuje wytrzymałość mechaniczną w bardzo szerokim zakresie temperatur, jest obojętny wobec wszystkich odczynników chemicznych i ma dobre właściwości elektryczne.

Z drugiej strony polimer ten wykazuje tę wadę, że w stanie stopionym jego lepkość jest bardzo wysoka, w związku z czym nie można go poddawać obróbce konwencjonalnymi metodami stosowanymi do obróbki termoplastycznych polimerów w stanie stopionym.

Kopolimeryzacja czterofluoroetyleny z olefinami takimi jak etylen i (albo) częściowo chlorowane etyleny, prowadzi do kopolimerów o wystarczająco niskiej lepkości w stanie stopionym, która pozwala na ich obróbkę konwencjonalnymi metodami, na przykład przez wytłaczanie, formowanie metodą wtryskową itd., lecz powoduje obniżenie odporności chemicznej i fizycznej stanowiącej o wysokiej wartości policzterofluoroetyleny.

2

Do tej pory uważano, że tylko przez kopolimeryzowanie czterofluoroetyleny z innymi nadfluorowanymi monomerami, to znaczy monomerami zawierającymi tylko wiązania C—C i C—F w cząsteczce, bez wiązań C—H, jest możliwe otrzymywanie termoplastycznych produktów wykazujących pożądaną odporność chemiczną w połączeniu ze zdolnością do przeróbki. Znany kopolimer $C_2F_4-C_3F_6$ jest przykładem tego stanu rzeczy.

Stwierdzono, że można wytworzyć nowe kopolimery zawierające fluor, posiadające chemiczną i fizyczną odporność podobnie do homopolimeru czterofluoroetyleny i w dodatku odpowiednio niską lepkość w stanie stopionym, jeżeli poddaje się kopolimeryzacji z czterofluoroetylenem co najmniej jeden monomer o wzorze $R_F-CH=CF_2$, w którym R_F jest nadfluorowanym rodnikiem alkilowym, arylowym lub cykloalkilowym, lub monomer o wzorze $CF=CH(CF_2)_n$ w którym $n=2-4$.

W sposobie według wynalazku monomer o wzorze ogólnym $R_F-CH=CF_2$ lub o wzorze $CF=CH(CF_2)_n$ wybiera się z grupy składającej się z 1,1,3,3,3-pięcioletrofluoropropylenu ($CF_3-CH_2=CF_2$), 2-wodoropięcioletrofluorobutenu-1 ($CF_3-CF_2-CH=CF_2$), 2-wodorodzieścioletrofluoropentenu-1 i wyższych homologów, α -wodoronadfluorostyrenu, 1,1-dwufluoro-2-nadfluorocykloheksyloetyleny, 1-wo-

doronadfluorocyklobutenu-1, 1 - wodoronadfluorocykloheksenu-1.

Jak wiadomo odporność chemiczna i odporność na ciepło polimerów i kopolimerów podstawionych fluorem zmniejsza się wraz z liczbą atomów wodoru zastępujących przy łańcuchu atomy fluoru. Pogorszenie tych właściwości jest szczególnie dostrzegalne gdy podstawia się atomy fluoru atomami wodoru w nadfluorowanym produkcie. Fachowiec może więc przewidzieć, że przy zastąpieniu nadfluorowanego propylenu pięciofluoropropylenem następuje znaczne pogorszenie się odporności chemicznej i cieplnej takiego nowego kopolimeru. 01.5.13

Stwierdzono nieoczekiwanie, że obecność atomu wodoru przy węglu 2 olefiny nadfluorowanej w innych pozycjach nie zmienia chemicznej odporności monomeru i kopolimeru tej olefiny w porównaniu z całkowicie nadfluorowaną olefiną i jej kopolimerami.

Pięciofluoropropen stosowany w sposobie według wynalazku jako komonomer jest produktem, który można otrzymywać w sposób znany z literatury. Związek ten uważano dotychczas za niepolimeryzujący i nie ma przykładów jego homopolimerów lub kopolimerów w literaturze naukowej i patentowej.

Znana jest odporność na polimeryzację, wykazywana przez propyleny, w których wszystkie lub niektóre atomy wodoru są podstawione atomami fluoru. Ta odporność na polimeryzację wydaje się sprzeczna z faktem, że w celu osiągnięcia znacznego zmniejszenia lepkości w stanie stopionym w porównaniu z lepkością policzterofluoroetyleny, według wynalazku wprowadza się stosunkowo duże ilości komonomeru, zawierającego 3 atomy węgla do makrocząsteczek zawierających monomeryczne jednostki pochodzące od czterofluoroetyleny.

Stwierdzono jednak, że możliwe jest wprowadzanie do łańcucha polimeru czterofluoroetylenowego różnych ilości wysoko fluorowanego komonomeru o wzorze ogólnym $R_F-CH=CF_2$ lub $CF=CH(CF_2)_n$ jeżeli polimeryzację prowadzi się w odpowiednim zakresie stosunków ilościowych dwu ko-monomerów i w dobranych warunkach technologicznych.

Stwierdzono, że występowanie statystycznie rozmieszczonych atomów węgla, przy których występują wiązania C—H, w kopolimerach składających się zasadniczo z nadfluorowanego łańcucha i grup bocznych nie osłabia trwałości termicznej polimeru.

Ponadto lepkość w stanie stopionym tych kopolimerów zawierających wiązania C—H pozwala na ich obróbkę w konwencjonalnych urządzeniach, już przy bardzo małych ilościach ko-monomeru innego niż czterofluoroetylen.

Właściwości kopolimerów otrzymanych sposobem według wynalazku można określać za pomocą analizy widma absorpcyjnego w podczerwieni. Kopolimery wykazują słabą absorpcję przy około 3,30—3,45 μ , w związku z drganiem trzeciorzędowych wiązań C—H (L. J. Bellamy, The infra —

red spectra of complex molecules, Methuen, London 1959, str. 15).

Przy 7,40—7,50 μ , w pobliżu intensywnego pasma absorpcyjnego przy 8—9 μ , spowodowanego obecnością wiązania C—F występują charakterystyki absorpcyjne kopolimerów $C_2F_4-C_3F_5H$ które nie występują w przypadkach kopolimerów $C_2F_4-C_3F_6$.

Przy 13,30—13,35 μ w widmie kopolimerów $C_2H_4-C_3F_5H$ nie występuje pasmo, wykazywane przez kopolimery $C_2F_4-C_3F_6$ spowodowane przez ugrupowanie FC—CF₃ (Bellamy, The infrared spectra of complex molecules, Methuen, London 1959, str. 329).

Charakterystykę kopolimerów otrzymywanych sposobem według wynalazku, pod względem ich składu, można otrzymywać np. przez badanie stosunków pomiędzy intensywnością jednego z pasm absorpcyjnych właściwego dla kopolimeru $C_2F_4-C_3F_5H$ i pasma przy około 4,25 μ , właściwego dla homopolimeru czterofluoroetyleny.

Zawartość molowa czterofluoroetyleny w kopolimerach otrzymywanych sposobem według wynalazku wynosi 50—99,9%.

Pożądane jest aby kopolimery zawierały 70—99,9% molowych czterofluoroetyleny, ponieważ w tym zakresie występuje najwyraźniejsze obniżenie temperatury topnienia i lepkości w stanie stopionym, w porównaniu z policzterofluoroetylenem. Ściślej, korzystnymi kopolimerami są te, które mają odpowiednio wysoką zawartość czterofluoroetyleny; ulegają one łatwo obróbce w stanie stopionym, lecz wykazują temperaturę topnienia jeszcze wyższą od 250°C.

Kopolimery, otrzymywane według wynalazku wytwarza się stosując różne stosunki pomiędzy komonomerami, w temperaturach od —30° do około 200°C, pod ciśnieniem w granicach od atmosferycznego do około 300 atm w obecności substancji, takich jak inicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej.

Temperatura reakcji i ciśnienie dobiera się zależnie od rodzaju stosowanego układu inicjującego a stosunek pomiędzy dwoma ko-monomerami dobiera się na podstawie pożądanego składu otrzymywanego kopolimeru.

Wolnorodnikowe inicjatory polimeryzacji można wybrać z grupy obejmującej organiczne nadtlarki, nieorganiczne związki nadtlarkowe i niektóre związki azowe; inicjatory te można stosować w ilościach 0,001—5% wagowo w stosunku do monomerów, korzystnie stosuje się w ilości 0,01—1% wagowo.

Polimeryzację można prowadzić w roztworze wodnym lub w warunkach bezwodnych lub też w wodnej zawieszynie lub emulsji. Można prowadzić polimeryzację blokową lub w roztworze. W tym ostatnim przypadku korzystnie stosuje się obojętne rozpuszczalniki, nie zawierające wiązań C—H, korzystnie nadchlorowane lub nadfluorowane związki, które są ciekłe w warunkach procesu, takie jak nadfluorocyklobutan, nadfluorodwumetylocyklobutan, nadfluoropropylpiran, czterofluorodwuchloroetan. W tym przypadku korzy-

stnie również stosuje się jako inicjatory nadchlorowane lub nadfluorowane związki nadtlenowe, takie jak nadtlenki kwasu tróchlorooctowego, kwasu siedmiofluoromasłowego i tym podobne.

Jeżeli w dobranych warunkach reakcji, czterofluoroetylen jest w stanie ciekłym, można również stosować nadmiar tego związku jako środowisko reakcji, unikając w ten sposób stosowania innego rozcieńczalnika.

Reakcję kopolimeryzacji można również prowadzić za pomocą naświetlania promieniami o działaniu chemicznym: promieniami nadfioletowymi, promieniowaniem jądrowym, lub za pomocą jonowych katalizatorów, nie wykraczając poza zakres wynalazku.

Wodne układy polimeryzacyjne zawierają jako inicjator nadtlenki, takie jak nadtlenki organiczne, dwunadtlenki lub wodoronadtlenki lub rozpuszczalne w wodzie nadtlenki nieorganiczne, takie jak nadsiarczany amonu, metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, fosforany lub nadborany, nadtlenki baru, sodu lub nadtlenki wodoru itd.

Mogą również być dodawane do wodnego układu polimeryzacyjnego emulgatory, przyspieszacze, modyfikatory, bufory itd.

Jako emulgatory można stosować np. sole alkaliczne lub amonowe nadchlorowanych kwasów zawierających 6—20 atomów węgla.

Jako aktywatory można stosować razem ze związkami nadtlenowymi np. kwaśny siarczyn sodowy, pirosiarczyn sodowy lub tiosiarczan sodowy lub inne rozpuszczalne w wodzie substancje o działaniu redukcyjnym. Jako przyspieszacze można stosować na przykład sole metali o różnym stopniu wartościowości, takie jak rozpuszczalne sole żelaza, miedzi, srebra itd.

Można również stosować bufory w celu utrzymania najkorzystniejszych warunków pH podczas kopolimeryzacji. W celu regulowania, jeżeli to jest pożądane, stopnia polimeryzacji można dodawać modyfikatory, takie jak merkaptany, lub lepiej chlorowcowęglik alifatyczne.

Gdy kopolimeryzację prowadzi się w wodzie, korzystnie jest stosować temperaturę 5°—100°C lub nawet korzystniej w 10°—90°C, pod ciśnieniem w granicach od atmosferycznego do 200 atm.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 100 ml, oziębionego do temperatury —78°C, wprowadza się kolejno w atmosferze azotu następujące składniki: 0,14 g nadsiarczanu amonu, 50 ml wolnej od tlenu wody i 0,034 g pirosiarczyny sodowej. Następnie wprowadza się za pomocą destylacji próżniowej 6,6 g 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu i 12,4 g czterofluoroetyleny.

Autoklaw zamyka się i zanurza w kąpeli o temperaturze 50°C, w której wstrząsa się go w ciągu 17 godzin.

Na końcu pozostałe gazy wypuszcza się, a skoagulowany produkt odzyskuje się przez odsączenie.

Po przemyciu wodą i wysuszeniu w tempera-

turze 50°C w próżni aż do stałej wagi, otrzymuje się 9,82 g stałego białego kopolimeru, który można formować w temperaturze 330—340°C w giętke, przezroczyste arkusze. Temperatura całkowitego stopienia polimeru oznaczona w mikroskopie polaryzacyjnym zaopatrzonym w ogrzewany stół, wynosi 315—320°C.

Widmo absorpcyjne kopolimeru w podczerwieni wykazuje pasmo przy około 3,40 μ wskutek drgań rozciągających wiązania C—H.

Stosunek pomiędzy intensywnościami pasm przy około 7,45 μ i około 4,25 μ wynosi 1,50.

Próbkę kopolimeru wynoszącą 3,52 g poddaje się ogrzewaniu do temperatury 350—360°C pod ciśnieniem 15 mm Hg. Po ogrzewaniu w ciągu 30 minut następuje ubytek masy o 0,002 g. Produkt nie wykazuje widocznej zmiany i widmo absorpcyjne jest identyczne z widmem pierwotnego produktu.

Przykład II. Do autoklawu z nierdzewnej stali o pojemności 100 ml, z którego usunięto powietrze i zastąpiono azotem, wprowadza się 0,15 ml 30%-owego H_2O_2 , 2 ml bezwodnika kwasu siedmiofluoromasłowego, 25 cm³ nadfluorocyklobutanu (mierzonego jako ciecz w temperaturze —30°C), 1,65 g C_3F_5H i 16,7 g C_2F_4 zamrażając po każdym wprowadzonym składniku jedną ciekłą warstwę nad drugą.

Autoklaw ogrzewa się do temperatury 50°C w ciągu 14 godzin podczas mieszania, następnie pozostałe gazy usuwa się. Otrzymany kopolimer przemycia się metanolem i suszy.

Otrzymuje się 14,63 g białego kopolimeru o temperaturze topnienia 320—324°C (oznaczonej w mikroskopie polaryzacyjnym), którego nie można formować w przezroczyste arkusze.

Analiza produktu w podczerwieni wykazuje stosunek pomiędzy intensywnościami absorpcji przy około 7,45 μ i przy około 4,25 μ około 1,0.

Wstępuje również pasmo absorpcyjne przy około 3,40 μ wskutek obecności wiązania C—H.

Przykład III. W autoklawie z przykładu I zastępuje się powietrze azotem i wprowadza 0,25 g nadtlenu kwasu siedmiofluoromasłowego, 25 cm³ C_3H_5F (mierzonego w stanie ciekłym w temperaturze —78°C) i 16,7 g C_2F_4 . Autoklaw ogrzewa się w ciągu nocy do temperatury 50°C, po czym usuwa pozostałe gazy.

Otrzymany produkt przemycia się metanolem i suszy. Otrzymuje się 11,71 g białego kopolimeru o temperaturze topnienia 294—298°C, który można formować w temperaturze nieco wyższej od 300°C w przezroczyste arkusze.

Analiza produktu w podczerwieni wykazuje stosunek 0,95 między intensywnościami pasm absorpcyjnych przy około 7,45 μ i około 4,25 μ .

Występuje pasmo również przy około 3,40 μ .

Przykład IV. Z autoklawu z przykładu I usuwa się powietrze i wprowadza 0,020 g dwunitrylu kwasu azoizomasłowego, 20 ml nadfluorocyklobutanu (mierzonego w stanie ciekłym w temperaturze —30°C), 20,5 g C_3F_5H i 15,4 g C_2F_4 . Po ogrzewaniu w ciągu nocy do temperatury 80°C pozostałe gazy usuwa się i otrzymany produkt przemycia metanolem i suszy.

Otrzymuje się 1,12 g białego stałego kopolimeru o temperaturze topnienia kryształów 295–299°C.

Analiza w podczerwieni wykazuje stosunek 1,14 między intensywnościami absorpcji przy 7,45 μ i przy 4,25 μ .

Przykład V. Z autoklawu z przykładu I usuwa się powietrze i zastępuje azotem, po czym wprowadza 50 ml odpowietrzonej wody, 0,050 g nadsiarczuanu amonu, 22,0 g C₃F₃H i 16,7 C₂F₄.

Autoklaw ogrzewa się do temperatury 95°C w ciągu 3 godzin, pozostałe gazy usuwa się, produkt koaguluje, przemywa wodą i suszy.

Otrzymuje się 2,74 g białego kopolimeru, który można formować w przezroczyste arkusze w temperaturze nawet niższej od 300°C.

Widmo w podczerwieni wykazuje stosunek 3,34 pomiędzy intensywnościami pasm absorpcyjnych przy 7,45 μ i 4,25 μ .

Obecność wiązań C—H w kopolimerze wywołuje pasmo absorpcyjne przy około 3,40 μ .

Próbkę kopolimeru poddaje się traktowaniu wrzącym stężonym HNO₃ w ciągu 12 godzin, produkt nie wykazuje żadnych zmian i widmo absorpcyjne w podczerwieni jest identyczne z widmem pierwotnej próbki.

Przykład VI. Do autoklawu z przykładu I, w którym usunięto powietrze i zastąpiono azotem, wprowadza się 6 mg FeSO₄ · 7H₂O rozpuszczonego w 1 ml H₂O, 50 ml odpowietrzonej wody, 6 mg (NH₄)₂S₂O₈ rozpuszczonego w 1 ml H₂O, 12 g C₃F₃H i 12,4 g C₂F₄. Po każdym dodaniu ciekłej warstwy zamraża się ją.

Następnie autoklaw umieszcza się w kąpeli utrzymywanej w temperaturze 25°C i wstrząsa go w ciągu 16 godzin.

Utworzony produkt koaguluje się, odsącza, przemywa i suszy. Otrzymuje się 1,30 g białego kopolimeru, który można formować w przezroczyste arkusze.

Analiza w podczerwieni wykazuje stosunek 0,86 pomiędzy intensywnościami pasm przy 7,45 μ i przy 4,25 μ .

Przykład VII. W autoklawie z przykładu I usuwa się powietrze i zastępuje azotem. Autoklaw oziębia się do temperatury –78°C i wprowadza kolejno następujące składniki w atmosferze azotu: 0,012 g siarczuanu amonowego, 50 ml wolnej od tlenu 0,003 g pirosiarczyny sodowego i 0,150 g nadfluorokaprylanu amonu. Następnie za pomocą destylacji próżniowej wprowadza się 19,8 g 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu i 15,0 g czterofluoroetyleny.

Autoklaw ogrzewa się do temperatury 80°C w ciągu 16 godzin podczas mieszania, pozostałe

gazy usuwa się, produkt koaguluje, przemywa i suszy.

Otrzymuje się 12,45 g białego kopolimeru, o temperaturze topnienia kryształów 280–292°C (oznaczono w mikroskopie polaryzacyjnym), który można formować w przezroczyste arkusze.

Widmo absorpcyjne w podczerwieni wykazuje stosunek 6,48 pomiędzy intensywnościami pasm absorpcyjnych przy 7,45 μ i przy 4,25 μ . Występuje również pasmo przy 3,40 μ .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów zawierających mery co najmniej jednej całkowicie fluorowanej olefiny, **znamienny tym**, że monomer o wzorze R_F—CH=CF₂, w którym R_F jest nadfluorowanym rodnikiem alkilowym, arylowym lub cykloalkilowym, lub monomer o wzorze C₁=CH—(CF₂)_n, w którym n oznacza 2–4, wprowadza się w reakcję z czterofluoroetylenem w rozpuszczalniku lub ośrodku dyspergującym, w obecności wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji, wybranego z grupy obejmującej organiczne lub nieorganiczne związki nadtlenkowe i związki azowe, w temperaturze od –30°C do 200°C pod ciśnieniem w granicach od atmosferycznego do 300 atm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nienasycony związek kopolimeryzowany z czterofluoroetylenem stosuje się 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylen.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki stosuje się obojętne, ciekłe, nadchlorowcowane związki, wybrane z grupy obejmującej nadfluorowęglowodory, nadfluorochlorowęglowodory i nadfluorowane cykliczne etery, a jako inicjator stosuje się nadchlorowcowany związek nadtlenowy lub alifatyczny azozwiązek.
4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się nadmiar czterofluoroetyleny.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ośrodek dyspergujący stosuje się wodę, podczas gdy jako inicjatory stosuje się rozpuszczalne w wodzie związki nadtlenowe, same lub w mieszaninie z aktywatorami, przyspieszczami i modyfikatorami.
6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że do wody dodaje się emulgator wybrany z grupy obejmującej sole alkaliczne lub amonowe nadchlorowcowanych kwasów tłuszczowych o 6–20 atomach węgla.

