



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F  
H 01 B 14/26  
3/44



⑪

631 465

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

**⑫ PATENTSCHRIFT A5**

⑬ Gesuchsnummer: 12382/76

⑭ Inhaber:  
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80  
(DE)

⑮ Anmeldungsdatum: 30.09.1976

⑯ Priorität(en): 02.10.1975 DE 2544040  
⑰ Erfinder:  
Dr. Jürgen Kuhls, Burghausen/Salzach (DE)  
Dr. Thomas Martini, Neuenhain/Taunus (DE)  
Dr. Alfred Steininger, Burgkirchen/Alz (DE)

⑲ Patent erteilt: 13.08.1982

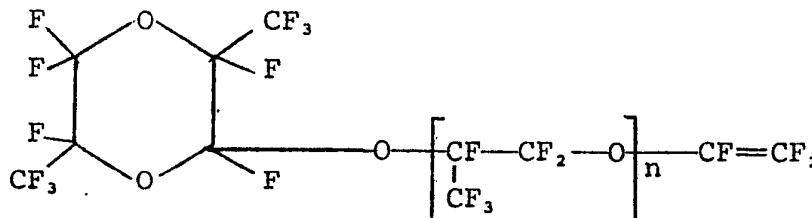
⑳ Patentschrift  
veröffentlicht: 13.08.1982  
㉑ Vertreter:  
Brühwiler & Co., Zürich

**㉒ Verfahren zur Herstellung von modifizierten Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisaten.**

㉓ Modifizierte Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisate werden durch Polymerisation von Tetrafluoräthylen in Gegenwart von Katalysatoren, Dispergiermitteln und Modifizierungsmitteln sowie anschliessende Koagulation und Trocknung hergestellt. Als Modifizierungsmittel werden 0,0005 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Tetrafluoräthylen, eines perfluorierten Vinyläthers der Formel I eingesetzt. Es können auch Gemische dieser Modifizierungsmittel eingesetzt werden. Die erhaltenen Dispersionspolymerivate haben gute Pastenextrusionseigenschaften und eignen sich als Isoliermaterial für elektrische Leiter.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymeraten durch Polymerisation von Tetrafluoräthylen in Gegenwart von Katalysatoren, Dispergi-



worin  $n = 0$  bis  $4$  ist, oder eines Gemisches dieser perfluorierten Vinyläther als Modifizierungsmittel durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel bei Beginn der Polymerisation vorgelegt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel in die laufende Polymerisation bei einem Tetrafluoräthylen-Umsatz von höchstens  $70\%$  nachgeschleust wird.

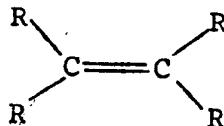
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel von Beginn der Polymerisation ab bis zu einem Tetrafluoräthylen-Umsatz von höchstens  $70\%$  kontinuierlich oder in Portionen zudosiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation unter Vorlage einer wässrigen Saatdispersion, bestehend aus Dispersionspartikeln von Polytetrafluoräthylen, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation unter Vorlage einer wässrigen Saatdispersion, bestehend aus Dispersionspartikeln eines mindestens  $90\text{ Gew.-\%}$  Tetrafluoräthylen-Einheiten enthaltenden Copolymeren aus Tetrafluoräthylen und einer fluorolefinischen Verbindung, durchgeführt wird.

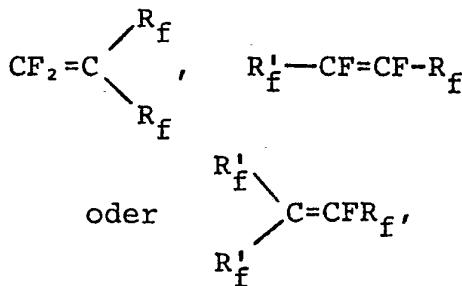
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatdispersion ausmachende Copolymeren als fluorolefinische Verbindungen enthält

a) Fluoralkene der Formel



worin einer der Reste R Fluor ist, einer oder zwei der Reste R = H, Br, Cl oder Jod ist bzw. sind, der verbleibende Rest bzw. die beiden verbleibenden Reste R Fluor, eine Perfluoralkylgruppe oder eine Perfluoralkoxygruppe (mit jeweils 4 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen) sind bzw. ist;

b) Perfluoralkene der Formeln



worin R<sub>f</sub> und R'<sub>f</sub> ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, C-Atomen ist und R'<sub>f</sub> entweder gleich R<sub>f</sub> oder verschieden davon sein kann;

c) Perfluor(alkylvinyl)-äther der Formel CF<sub>2</sub>=CF-OR<sub>f</sub>, worin R<sub>f</sub> ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-

mitteln und Modifizierungsmitteln sowie anschliessende Koagulation und Trocknung, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des Tetrafluoräthylen in Gegenwart von 0,0005 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Tetrafluoräthylen, eines perfluorierten Vinyläthers der Formel I

(I),

<sup>15</sup> Atomen ist;

- d) perfluorierte Vinyläther der oben genannten Formel I;
- e) Perfluor-(2-methylen-4-methyl-1,3-dioxolan); oder
- f) Perfluorpropen.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Saatvorlage, bestehend aus Dispersionspartikeln von Polytetrafluoräthylen in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators hergestellt worden ist.

9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Saatvorlage mit einem Feststoffgehalt von 3 bis 15 Gew.-% vorgelegt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Saatdispersion in einem Anteil von 0,5 bis 15 Gew.-% ihres Feststoffes, bezogen auf Endpolymerisat, vorgelegt wird.

11. Modifiziertes Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisat, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

12. Modifiziertes Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisat nach Anspruch 11, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 5.

13. Modifiziertes Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisat nach Anspruch 11, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6.

14. Verwendung der modifizierten Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisate nach Anspruch 11 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Isolierungen, für elektrische Leiter.

15. Verwendung der modifizierten Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisate nach Anspruch 12 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Isolierungen, für elektrische Leiter.

16. Verwendung der modifizierten Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisate nach Anspruch 13 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Isolierungen, für elektrische Leiter.

<sup>50</sup> Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymeraten durch Polymerisation von Tetrafluoräthylen in Gegenwart von Katalysatoren, Dispergiert- und Modifizierungsmitteln, gegebenenfalls unter Vorlage einer wässrigen Saatdispersion.

<sup>55</sup> Es ist bekannt, dass Polymerisate des Tetrafluoräthylen nach zwei prinzipiell verschiedenen Methoden erhalten werden können: Nach der Methode der Suspensionspolymerisation werden grobkörnige Polymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von ca  $20\mu$  bis etwa  $1000\mu$  erhalten, welche nach Trocknung und

<sup>60</sup> Mahlung bzw. nach Behandlung zur Verbesserung der Rieselfähigkeit für die Press-Sinter-Verarbeitung oder die Ram-Extrusionstechnik geeignet sind. Nach dem Verfahren der Dispersionspolymerisation werden andererseits unter Einsatz geeigneter Emulgatoren stabile wässrige Polytetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisate mit einer Teilchengröße von etwa  $0,05$  bis  $0,6\mu$  erhalten, welche insbesondere für Tränkungs- und Beschichtungszwecke geeignet sind. Durch mechanische Koagulation und anschliessende Trocknung des gefällten Dispersionspolymerats lassen

sich rieselfähige Pulver gewinnen. Diese aus der dispersionspolymerisation erhaltenen Polytetrafluoräthylen-Pulver sind jedoch für die sogenannte Pastenextrusionstechnik, bei welcher das Polymerisat zunächst mit flüssigem Gleitmittel, z. B. einem höhersiedenden Kohlenwasserstoff, angeteigt und anschliessend unter Druck durch Düsen extrudiert wird, kaum geeignet. Dies macht sich dadurch bemerkbar, dass aufgrund der mangelnden Orientierbarkeit des Materials eine rauhe Oberfläche des Extrudats sowie die Bildung von Knoten beobachtet werden. Um einen gleichmässigen Extrusionsverlauf zu erzielen und die genannten Mängel zu beseitigen, müssen daher Dispersionspartikel angestrebt werden, in denen die Dispersionspartikel möglichst eine annähernd sphärische Form besitzen. Ausserdem ist es erforderlich, den zu hohen Extrusionsdruck bei der Pastenextrusion von Dispersionspolymerisaten durch besondere Massnahmen während der Polymerisation zur Veränderung des Polymerisats zu erniedrigen.

Es sind bereits Verfahren beschrieben worden, die zum Ziel haben, die Pastenextrudierbarkeit von Dispersionspolymerisaten des Tetrafluoräthylen-Homopolymerisat zu verbessern. So ist aus der US-PS 3088941 ein Verfahren bekannt, bei dem die Dispersionspolymerisation des Tetrafluoräthylen unter Vorlage einer Saatdispersion aus dem Tetrafluoräthylen-Homopolymerisat erfolgt. Die so erhaltenen Dispersionspartikel weisen jedoch eine unerwünscht breite Korngrössenverteilung auf. Zur Beseitigung dieses Nachteiles wird gemäss US-PS 3654210 der Einsatz einer Saatvorlage empfohlen, die aus Dispersions-Copolymerisaten von überwiegend Tetrafluoräthylen mit chlor-, brom-, iod- oder wasserstoffhaltigen Fluorolefinen, insbesondere mit Trifluorchloräthylen, besteht.

Bei beiden genannten Verfahren werden in der auf die Herstellung der Saat folgenden Hauptpolymerisation keine modifizierenden Substanzen mit regelnder Wirkung bzw. kettenabbrechenden Eigenschaften eingesetzt. Dies ist zwar in bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ein Vorteil, da modifizierende Zusätze infolge ihrer regelnden Wirkung eine Erniedrigung der Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat zur Folge haben. Von Nachteil bei den genannten Verfahren ohne Modifizierung in der Hauptpolymerisation ist jedoch die höhere Schmelzviskosität der so hergestellten Polymeren sowie eine erniedrigte Wechselbiegefestigkeit und Transparenz wie auch eine erhöhte Sprödigkeit von daraus hergestellten Extrudaten, beispielsweise Rohren oder Schläuchen. Bei den unter Verwendung einer Saatvorlage aus Copolymeren hergestellten Produkten macht sich ausserdem eine Erhöhung des Querschrumpfes beim Sintern bemerkbar, wodurch beispielsweise bei der Herstellung von Rohrauskleidungen die Masshaltigkeit ungünstig beeinflusst wird.

Aus der US-PS 3142665 ist ein Verfahren zur Herstellung pastenextrudierbarer Dispersionspolymerisate bekannt, bei dem mindestens während des letzten Teiles der Polymerisation des Tetrafluoräthylen sogenannte Modifizierungsmittel, wie beispielsweise Wasserstoff, Methanol oder ein Perfluoralken oder ein Perfluoralkoxyalken, zugegen sind. Die so hergestellten Polymerisate bzw. die daraus erzeugten Pastenextrudate besitzen zwar neben einer guten Extrudierbarkeit innerhalb eines breiten Bereichs von Reduktionsverhältnissen (dies ist das bei der Pastenextrusion wichtige Flächenverhältnis von Vorformquerschnitt zu Düsenöffnungsquerschnitt) auch eine erniedrigte

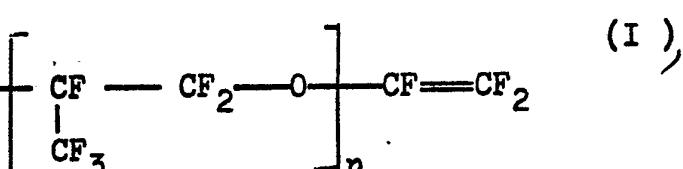
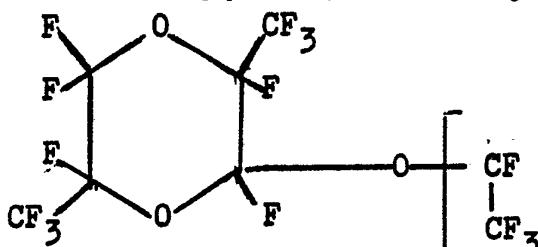
eine relativ hohe Zahl von elektrischen Durchschlägen, die auf Fehlstellen, insbesondere Risse, in der Isolierung zurückzuführen sind. Diese Zahl erhöht sich um ein Vielfaches bzw. führt zum Auftreten von Dauer durchschlägen, wenn zu höheren

- 5 Reduktionsverhältnissen bei der Pastenextrusion übergegangen wird. Da solche fehlerhaften Stellen aus den isolierten Leitern herausgeschnitten werden müssen, führt dies zu einer Verkürzung der fehlerfreien Drahtlänge und zu einem hohen Prozentsatz von Ausschussware. Ferner wird die Zahl der elektrischen
- 10 Fehlstellen erhöht, wenn das sogenannte Abzugsverhältnis erhöht wird. Darunter soll der Quotient aus Querschnittsfläche der Düsenöffnung (minus Querschnitt des metallischen Leiters) und Querschnittsfläche der ungesinterten Isolation verstanden werden. Es ist in der Praxis erwünscht, dieses Abzugsverhältnis
- 15 möglichst nach höheren Werten, über 1:1 hinaus, zu verschieben, da dadurch eine wesentlich glattere Oberfläche und ein verbesserter Glanz der Oberfläche der Ummantelung erreicht werden kann. Die nach dem Stand der Technik erhaltenen Produkte zeigen jedoch nicht nur im gesamten Bereich von Abzugsverhältnissen eine deutliche Zunahme von elektrischen Fehlstellen bei
- 20 deutlich zunehmender Tendenz mit Erhöhung des Abzugsverhältnisses, sondern es ist auch ihr noch einigermassen günstiges Verhalten in bezug auf diese Eigenschaften auf einen ganz engen Verarbeitungsbereich bezüglich des Abzugsverhältnisses
- 25 beschränkt. Dies zwingt den Verarbeiter, unter möglichst konstanten Bedingungen zu fahren, was in der Praxis ausserordentlich schwierig ist.

Die erniedrigte Transparenz der unter Benutzung einer Saatvorlage hergestellten Produkte geht in vielen Fällen bis zu einer 30 Eintrübung der Leiterisolierung (dem sogenannten Kalkeffekt), was sich vor allem bei farbigen Isolierungen in einer Farbaufhelling unangenehm bemerkbar macht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisat mit guten Pastenextrusionseigenschaften zu schaffen, wobei insbesondere Wert auf eine verbesserte Eignung als Isolationsmaterial für elektrische Leiter gelegt wird.

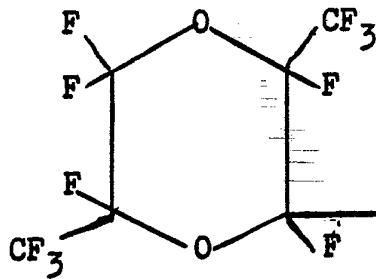
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Tetrafluoräthylen-  
40 Dispersionspolymerisaten durch Polymerisation von Tetrafluoräthylen in Gegenwart von Katalysatoren, Dispergiermitteln und Modifizierungsmitteln sowie gegebenenfalls Antikoagulationsmitteln, ferner gegebenenfalls unter Vorlage einer wässrigen Saatdispersion, bestehend aus Dispersionspartikeln von Polytetrafluoräthylen oder eines mindestens 90 Gew.-% Tetrafluoräthyleneinheiten enthaltenden Copolymeren aus Tetrafluoräthylen und einer fluorolefinischen Verbindung, sowie anschliessende Koagulation und Trocknung der erhaltenen Dispersion, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerisation des  
45 Tetrafluoräthylen in Gegenwart von 0,0005 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Tetrafluoräthylen, ohne Berücksichtigung einer eventuellen Saatvorlage, eines perfluorierten Vinyläthers der Formel  
Schmelzviskosität sowie eine erhöhte Transparenz und Wechsel-  
50 biegefestigkeit; jedoch zeigen auch diese Produkte, ebenso wie die der obengenannten Verfahren, eine Reihe von Nachteilen, insbesondere bezüglich ihrer Eigenschaften als Isolationsmaterial für elektrische Leiter. Bei der dünnwandigen Ummantelung von Drähten ergibt sich bei der elektrischen Fehlstellenprüfung



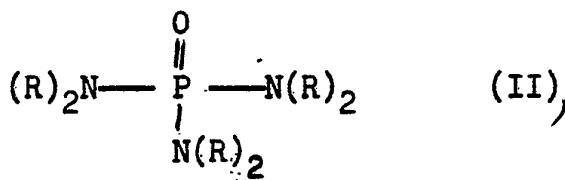
wobei n = 0 bis 4 ist, oder eines Gemisches solcher perfluorierten Vinyläther als Modifizierungsmittel durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft ferner ein modifiziertes Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisat, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von 0,0005 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf eingesetztes Tetrafluoräthylen, ohne Berücksichtigung einer Saatvorlage) eines perfluorierten Vinyläthers der vorstehenden Formel I, wobei n = 0 bis 4 ist, oder eines Gemisches solcher perfluorierter Vinyläther als Modifizierungsmittel hergestellt worden ist.

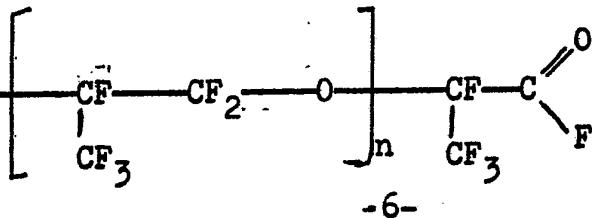
Die Herstellung der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Modifizierungsmittel eingesetzten perfluorierten Vinyläthers der Formel I erfolgt vorteilhaft durch Umsetzung



von Hexafluorpropenepoxid mit einem Phosphorsäure-tris-dialkylamid der Formel



insbesondere Phosphorsäure-tris-dimethylamid, zu einem Säurefluorid der Formel



-6-

Die genannten Säurefluoride der Formel III werden dann zu den entsprechenden Fluorcarbonsäuren hydrolysiert, diese werden mit Alkali neutralisiert und die erhaltenen Carbonsäuresalze auf Temperaturen oberhalb 150°C erhitzt und dabei pyrolytisch zum entsprechenden perfluorierten Vinyläther der Formel I umgewandelt. Der Syntheseweg für diese perfluorierten Vinyläther der Formel I ist beschrieben in den Deutschen Patentanmeldungen DE-OS 2 434 992 und DE-OS 2517357.3. Es können auch Gemische solcher perfluorierten Vinyläther der Formel I, in denen n verschiedene Werte hat, eingesetzt werden. Bevorzugt als Modifizierungsmittel dienen perfluorierte Vinyläther der Formel I mit n = 0 oder 1 oder Gemische dieser Verbindungen.

Der Anteil an Modifizierungsmittel, der während der Dispersionspolymerisation zugegen sein soll, beträgt 0,0005 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Tetrafluoräthylen (ohne Berücksichtigung einer eventuellen Saatvorlage), gleichgültig ob die Dispersionspolymerisation mit oder ohne Vorlage einer Saatdispersion durchgeführt wird. Das Modifizierungsmittel wird vorzugsweise in einer Gesamtmenge vor Beginn der Polymerisation in das Reaktionsgefäß eindosiert. Es kann jedoch auch in die laufende Polymerisation nachgeschleust werden, und zwar zu jedem Zeitpunkt, bevor ein Umsatz von 70 %, vorzugsweise 40 %, erreicht ist. Ebenfalls kann auch ein Teil der erforderlichen Menge an Modifizierungsmittel vorgelegt und ein weiterer Teil während der Polymerisation nachgeschleust werden. Gegebenenfalls kann die Zugabe des Modifizierungsmittels von Beginn der laufenden Polymerisation an kontinuierlich oder in Portionen bis zu einem Tetrafluoräthylen-Umsatz von 70 %, vorzugsweise bis 40 %, erfolgen.

Die Dispersionspolymerisation erfolgt im allgemeinen unter üblichen Drucken von 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 16 atü sowie Temperaturen von 10 bis 70°C, vorzugsweise 20 bis 40°C. Die Dispersionspolymerisation erfolgt in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren, wobei Redox-Systeme bevorzugt sind, also Kombinationen aus einer peroxidischen Verbindung, wie einem organischen oder anorganischen Peroxid, einer Persäure, einem Persulfat, Perborat oder Percarbonat mit einer reduzierenden Komponente, wie z. B. einem Bisulfit, Thiosulfit, Dithionit, Hydrogensulfit, Sulfinit oder auch einer Diimin liefernden Verbindung, wie Azodicarbonsäure und deren Salze oder Azodicarbonamid. Bevorzugt sind Kombinationen von Alkali- oder

Ammoniumpersulfat mit Alkalibisulfiten. Bedingung ist in jedem Fall, dass der angewendete Katalysator wasserlöslich sein muss, insbesondere im alkalischen Bereich.

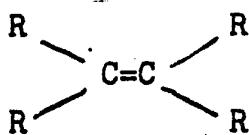
Ferner werden die für die Dispersionspolymerisation des Tetrafluoräthylen-Dispergiermittel eingesetzt, wie z. B. beschrieben in der US-PS 2559752, von denen beispielsweise genannt seien die Alkali- und Ammoniumsalze von längerkettigen Perfluorcarbonsäuren,  $\omega$ -Hydroperfluorcarbonsäuren, Chlorfluorcarbonsäuren, Perfluordicarbonsäuren sowie auch Perfluorsulfonsäuren und Perfluorphosphonsäuren. Bevorzugte Dispergiermittel im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Ammoniumsalze der Perfluoroctansäure und der  $\omega$ -Hydroperfluoroctansäure. Das eingesetzte Dispergiermittel soll möglichst keine telogenen Eigenschaften aufweisen. Die Dispersionspolymerisation kann jedoch gegebenenfalls durchgeführt werden in Gegenwart kleinerer Mengen (0,0001 bis 0,01, vorzugsweise 0,0005 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf Gewicht der wässrigen Flotte) von Verbindungen mit regelnder Wirkung neben dem genannten Modifizierungsmittel, wofür beispielsweise genannt seien Wasserstoff, Propen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder auch Methanol. Ferner können bei der Polymerisation zugegen sein antikoagulations- bzw. Dispersions-Stabilisierungsmittel, wie längerkettige Paraffinkohlenwasserstoffe, Paraffinwachse oder sogenannte Weissöle, die unter den Bedingungen der Polymerisation flüssig sein sollen. Ebenso können als Dispersionsstabilisatoren eingesetzt werden cyclische Äther, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, ferner Polyoxalkylate oder deren Ester, wie z. B. Alkylphenolpolyglykoläther, beispielsweise Nonylphenolpolyglykoläther oder Triisobutylphenolpolyglykoläther, aber auch Polyglykolester von Fettsäuren oder Polyoxalkylate von Fettaminen. Derartige Stabilisierungsmittel sind beschrieben in der US-PS 2612484 und in der DT-PS 1720738. Daneben sind als Dispersionsstabilisatoren auch geeignete Polyalkylenglykole, wie beispielsweise Diäthylen-, Triäthylen-, Dipropyl-, Tripropylenglykol sowie höhere Analoga und auch Mischglykole von Äthylen- und Propylenoxid. Polymerisiert wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%.

Die vorstehend beschriebene Dispersionspolymerisation des Tetrafluoräthylen-Dispergiermittel kann ohne Saatzusatz erfolgen. In bevorzugter Weise wird jedoch eine Saatvorlage von Polytetra-

fluoräthylen oder, besonders bevorzugt, eine Saatvorlage aus einem Copolymeren des Tetrafluoräthylen mit einer fluorolefinischen Verbindung, das mindestens 90 Gew.-% Tetrafluoräthylen-Einheiten enthält, vorgegeben.

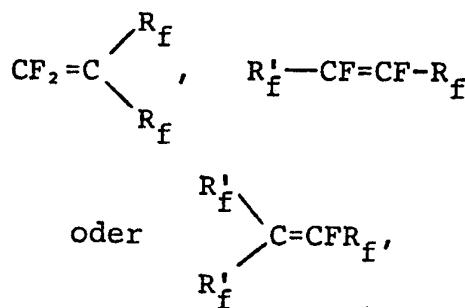
Die Herstellung dieser Saatvorlage kann nach den vorstehend beschriebenen üblichen Methoden der Dispersionspolymerisation von Fluorolefinen mit den gleichen oben genannten Katalysatoren, Emulgatoren und bei gleichen Drucken und Temperaturen erfolgen, jedoch ohne Zusatz des Modifizierungsmittels. Bei der Herstellung einer Saatdispersion aus Polytetrafluoräthylen ist die Stabilisierung der Dispersion durch eines der oben genannten Stabilisierungsmittel erforderlich, während bei der Herstellung einer Saatvorlage aus den genannten Copolymeren ein Stabilisierungsmittel zugegen sein kann. Die Dispersions-Mischpolymerisation für eine Copolymeren-Saat erfolgt prinzipiell in der gleichen Weise. Von den fluorolefinischen Verbindungen, die hierbei als Comonomere eingesetzt werden, seien insbesondere genannt:

a) Fluoralkene der Formel



worin einer der Reste R = Fluor ist, einer oder zwei der Reste R = H, Br, Cl oder J sind, der verbleibende Rest bzw. die beiden verbleibenden Reste R Fluor, eine Perfluoralkylgruppe oder eine Perfluoralkoxygruppe ist bzw. sind; die genannten perfluorierten Alkyl- bzw. Alkoxygruppen besitzen 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, C-Atome in der verzweigten oder vorzugsweise geraden Kette; die perfluorierten Alkyl- bzw. Alkoxygruppen können, wenn zwei Reste R daraus bestehen, innerhalb der angegebenen Grenzen gleich oder verschieden sein;

b) Perfluoralkene der Formeln



worin R<sub>f</sub> und R'<sub>f</sub> ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, C-Atomen (verzweigt oder vorzugsweise geradkettig) ist, wobei R'<sub>f</sub> entweder gleich mit R<sub>f</sub> oder verschieden davon ist (vorzugsweise CF<sub>3</sub>);

c) Perfluor-(alkylvinyl)-äther der Formel CF<sub>2</sub>=CF-OR<sub>f</sub>, worin R<sub>f</sub> ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen (verzweigt oder vorzugsweise geradkettig) ist;

d) perfluorierte Vinyläther der oben genannten Formel I; oder

e) Perfluor-(2-methylen-4-methyl-1,3-dioxolan).

Ausser den unter d) und e) genannten Verbindungen sollen von den Comonomeren der Gruppen a), b) und c) folgende beispielsweise genannt werden: 1,2-Difluoräthylen, 1,1- und 1,2-Dichlordifluoräthylen, 1,1- und 1,2-Dibromdifluoräthylen, 1,1- und 1,2-Dijoddifluoräthylen, 1-Chlor-1-bromdifluoräthylen, 1-Chlor-2-bromdifluoräthylen, Trifluorbromäthylen, Trifluorjodäthylen, 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Jod-2,2-difluoräthylen, 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Jod-1,2-difluoräthylen, 1H-Pentafluorpropen-(1), 2H-Pentafluorpropen-(1), 1,1H- und 1,2H-Tetra-

fluorpropen-(1), 1- und 2-Chlorpentafluorpropen-(1), 1- und 2-Brompentafluorpropen-(1), 1-Jodpentafluorpropen-(1), 1,1- und 1,2-Chlor- bzw. -Bromtetrafluorpropen-(1), 1H- und 2H-Heptafluorbuten-(1), 1,1H- und 1,2H-Hexafluorbuten-(1), 2H-Hepta-

fluorbuten-(2), 1H-Heptafluorisobuten-(1), 1- und 2-Chlorheptafluorbuten-(1), 1-Chlorheptafluorisobuten-(1), 1H- und 1-Chlornonafluorpenten-(1), Trifluormethyl- und Pentafluoräthyl-1-fluor-2,2-dichlorvinyläther, 1-Trifluormethyl- und 1-Tetrafluoräthyl-(2,2-difluorvinyl)-äther, Perfluorbuten-(1) und -(2), Perfluorisobuten, Perfluorpenten-(1) und -(2), Perfluor-[2-methylbuten-(1)], -[2-methylbuten-(2)] und -[2-methylbuten-(3)], Perfluor-(methylvinyl)-, Perfluor-(äthylvinyl)-Perfluor-(butylvinyl)-, Perfluor-(isopropylvinyl)- und Perfluor-(isobutylvinyl)-äther.

15 Als bevorzugte Comonomere seien neben dem bereits aufgeführten Perfluor-(2-methylen-4-methyl-1,3-dioxolan) genannt: Trifluoräthylen, Vinylidenfluorid, Perfluorpropen, Perfluor-(propylvinyl)-äther sowie als besonders bevorzugtes Comonomeres Trifluorchloräthylen. In bevorzugter Weise können ferner 20 die perfluorierten Vinyläther der Formel I, insbesondere solche mit dem Index n = 0 oder 1, oder Gemische dieser perfluorierten Äther, die in der Hauptpolymerisation als Modifizierungsmittel verwendet werden, bei der Bildung einer Copolymeren-Saatvorlage in einem Anteil von bis zu 10 Gew.-% als Comonomere 25 eingesetzt werden.

Der Anteil der fluorolefinischen Verbindungen als Comonomere in der Copolymeren-Saat (bezogen auf das Copolymer als Feststoff) soll 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% betragen. Der restliche Anteil, ergänzt gegen 100 %, besteht aus 30 Einheiten des Tetrafluoräthylen. Es können prinzipiell auch zwei oder mehr der genannten fluorolefinischen Verbindungen im Gemisch als Comonomere eingesetzt werden. Die Menge des bei der Saatpolymerisation eingesetzten Tetrafluoräthylen wird so bemessen, dass die erhaltenen Saatdispersionen einen Feststoffgehalt von 3 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-% aufweisen. Der Umwandlungspunkt der kristallinen Phase des Feststoffs einer solchen Copolymerensaat liegt bei 290 bis 322 °C, vorzugsweise bei 300 bis 317 °C. Diese Saatdispersionen enthalten überwiegend sphärisch geformte, gleichmäßig grosse Dispersionspartikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,01 bis 0,2, vorzugsweise 0,03 bis 0,15 μ.

Die so beschriebene Saatvorlage wird bei der Hauptpolymerisation nach dem erfindungsgemässen Verfahren vorgelegt, und zwar in einer solchen Menge, dass der Saat-Feststoff im Feststoff

45 des späteren Gesamt-Dispersionspolymerisats in einem Anteil von 0,5 bis 15, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-% enthalten ist. Die Vorlage der Saat kann so geschehen, dass die wässrige Saatdispersion zusammen mit der wässrigen Lösung des Katalysators und den übrigen für die Hauptpolymerisation benötigten Hilfsstoffen im Reaktionsgefäß vorgelegt wird, außerdem das Modifizierungsmittel entweder vorgelegt oder in der oben beschriebenen Weise nachdosiert und gasförmiges Tetrafluoräthylen in der erforderlichen Menge im Reaktor aufgedrückt wird. Es ist aber auch möglich, die für die Hauptpolymerisation erforderlichen 50 Mengen an Katalysator und übrigen Hilfsstoffen bereits bei der Saatpolymerisation vorzulegen, nach beendeter Dispersionspolymerisation der Saat eine kurze Zwischenentspannung vorzunehmen und dann die Hauptpolymerisation unter Zusatz von Tetrafluoräthylen und des Modifizierungsmittels fortzuführen.

60 Sowohl die Dispersionspolymerisation der Saatvorlage wie auch diejenige des Hauptpolymerisationsvorganges soll vorzugsweise neutral im alkalischen Medium erfolgen, d. h. bei pH-Werten von ca. 5 bis ca. 8, vorzugsweise 5 bis 7. Zu diesem Zweck werden der Flotte zusätzlich alkalische Agentien wie Natron oder Kalilauge, vorzugsweise wässrige Ammoniaklösung, zugefügt.

Die auf diese Weise nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen modifizierten Polytetrafluoräthylen-Dispersionen werden koaguliert. Dies kann geschehen durch mechanische

Koagulierung, beispielsweise mit Hilfe eines schnell laufenden Rührers oder durch Versprühung unter Druck, ebenso lassen sich die Dispersionen beispielsweise durch Zusatz von Säuren oder Elektrolyten ausfällen. Die Trocknung des so erhaltenen feuchten Pulvers erfolgt bei Temperaturen von ca. 30 bis ca. 200°C, vorzugsweise 50 bis 180°C, in stationären oder in Umluft-Trockenschränken. Die Erzielung eines möglichst niedrigen Extrusionsdruckes bei der Pastenextrusion wird begünstigt, wenn die Trocknung bei niedrigen Temperaturen von etwa 40 bis etwa 80°C nach der sogenannten Wirbelbett-Technik durchgeführt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte zeigen eine Reihe von überraschend verbesserten Eigenschaften. In Tabelle I wird gezeigt, dass sie sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Reduktionsverhältnissen hinsicht-

lich der Zahl der elektrischen Fehlstellen (Durchschläge pro 100 m Länge des isolierten Leiters) wie auch hinsichtlich der Transparenz der Isolierung eindeutig überlegen sind. Dabei ist zu bemerken, dass die Vergleichsprodukte bei dem erhöhten Reduktionsverhältnis von 2400:1 praktisch unbrauchbar sind. Ferner zeigt die Tabelle II, dass die Verarbeitungsbreite hinsichtlich des Abzugsverhältnisses erheblich verbessert ist. Während das nach US-PS 3142665 hergestellte Produkt praktisch nur in einem sehr kleinen Bereich («Fenster») des Abzugsverhältnisses befriedigende Ergebnisse liefert, ist die Zahl der elektrischen Fehlstellen bei dem erfindungsgemäss hergestellten Produkt innerhalb des gesamten Bereichs auf das Optimum herabgesetzt. Die Güte der Transparenz wird bei höheren Abzugsverhältnissen weniger verändert. Somit kann auch die allgemein durch Erhöhung des Abzugsverhältnisses bewirkte Verbesserung des Oberflächen-<sup>10</sup>  
glanzes und der Oberflächenglätte besser ausgeschöpft werden.  
<sup>15</sup>

Tabelle I

Durchschlagshäufigkeit und Transparenz von ummantelten Leitern bei verschiedenen Reduktionsverhältnissen

Produkt	Reduktionsverhältnis RV*	Abzugsverhältnis**	Extrusionsdruck, atü	Durchschläge pro 1000m	Transparenz der Isolierung
Beispiel 16, Tabelle III, des erfindungsgemäßen Verfahrens	1450:1	1,27	550	0	1
	2400:1	1,275	770	3	1-
Beispiel B von US 3088041	1450:1	1,27	650	52	4
	2400:1	1,275	720	Dauerdurchschlag	4-5
Beispiel 27 von US 3654210	1450:1	1,27	650	8	3
	2400:1	1,275	800	Dauerdurchschlag	4-5
Beispiel 17 von US 3142655	1450:1	1,27	560	10	1
	2400:1	1,275	770	62	1-2

\* Der Düsendurchmesser betrug beim Reduktionsverhältnis 1450:1 1,47 mm, beim Reduktionsverhältnis 2400:1 1,244 mm. Unter dem Reduktionsverhältnis bei der Extrusion von ummantelten elektrischen Leitern wird verstanden das Flächenverhältnis Vorformquerschnittsfläche

Düsenöffnungsquerschnittsfläche – Leiterquerschnittsfläche

\*\* Als Abzugsverhältnis wird der Quotient aus der Querschnittsfläche von Düsenöffnung und ungesinterter Isolation definiert. Bei der Berechnung der Düsenöffnungsfläche wird die Querschnittsfläche des Leiters in Abzug gebracht.

Die Extrusion von elektrischen Leitern wurde durchgeführt mit einem Jennings-Drahtextruder, Modell CEB 233-05. Verwendet wurde ein siebenadriger versilberter Kupferdraht (Silberauflage 2 µ) nach der AWG-Norm Nr. 22 (= American Wire Gauge) mit einem Gesamt-Leiterdurchmesser von 0,76 mm Durchmesser. Als Gleitmittel wurde Shell-Spezialbenzin, Siedebereich 100 bis 125°C, verwendet. Der Gleitmittelanteil, bezogen auf die Gesamtmasse mit dem modifizierten PTFE-Dispersionspolymerisat, betrug 18 Gew.-%. Der mit einem Druck von 100 bar vorverdichtete Vorformling aus Polymerisat und Gleitmittel wird dabei in den Druckzylinder des Drahtextruders eingegeben, der Leiter durch den gebohrten Dorn, die Drahtführung und die Düse geführt. Der Draht läuft sodann zur Absaugung des Gleitmittels über eine Trockenstrecke von 4 m sowie abschliessend über eine Sinterstrecke von 6 m Länge mit von ca. 280°C bis 450°C steigend angeordneten Temperaturen zu einer Abzugsvorrichtung, wobei die Abzugsgeschwindigkeit variiert werden kann. Dabei wird eine Erhöhung des Abzugsverhältnisses dadurch bewirkt, dass bei gleichbleibender Drahtge-

schwindigkeit von 15 m/min. die Extrusionsgeschwindigkeit des Polymerisats durch eine Verringerung der Kolbenvorschubsgeschwindigkeit vermindert wird (s. Tabelle II). Die Erhöhung des Abzugsverhältnisses hat eine Reduktion der Stärke der Isolierschicht und damit eine Verkleinerung des Kabeldurchmessers zur Folge. Der Wert für das Abzugsverhältnis ergibt sich aus den Quotienten der Querschnittsfläche von Düsenöffnung (abzüglich des Leiter-Querschnitts) und ungesinterter Isolierung. Nach der Abzugsvorrichtung läuft der isolierte Leiter weiter durch das elektrische Fehlersuchgerät zur Abwickelvorrichtung. Als elektrisches Fehlersuchgerät wurde ein Durchschlagprüfgerät der Firma Richter (Debring bei Bamberg) Type HT 1 benutzt. Die Prüfung wurde bei einer Prüfspannung von 3,5 kV (nach der VDE-Messvorschrift 0472) sowie einer Frequenz von 100 Hertz durchgeführt. Es wurde die Zahl der elektrischen Durchschläge pro 1000 m Länge des ummantelten Leiters registriert. Die Stärke der gesinterten Isolierung bei dem in Tabelle I gewählten Abzugsverhältnis betrug 250 µ, entsprechend einem Durchmesser des gesinterten, isolierten Leiters von 1,26 mm.  
<sup>50</sup>  
<sup>55</sup>  
<sup>60</sup>  
<sup>65</sup>

Tabelle II

Produkt hergestellt nach	Abzugsverhältnis	Zahl der Durchschläge pro 1000 m	Transparenz der Isolierung
Beispiel 16.	1,0	0	1
Tabelle III	1,08	1	1
des erfindungsgemässen Verfahrens	1,12 1,27 1,30 1,33 1,35 1,38 1,42 1,43	0 0 0 0 1 0 0 1	1 1 1 1 1–2 –2 –2 2
US-PS 3 142 665	1,1 1,15 1,17 1,19 1,22 1,25 1,27 1,30 1,32 1,33 1,36 1,42	3 5 6 1 4 2 15 12 16 17 Dauerdurchschlag Dauerdurchschlag	1 1 1 1 1 1– 1– 1–2 –2 2 2–3 –3

Das Reduktionsverhältnis war in allen Fällen 1450:1 (Düsendurchmesser 1,47 mm), die Drahtgeschwindigkeit betrug 15 m/min.

Die Qualität der Transparenz der erhaltenen Isolierungen wird in den Tabellen I, II und IV optisch nach folgender Skala bewertet:

Note 1: Isolierung völlig klar. Metallischer Leiter in Originalfarbe durchscheinend.

Note 2: Isolierung leicht getrübt. Originalfarbe des metallischen Leiters nicht mehr erkennbar.

Note 3: Isolierung weist teilweise gedeckte Stellen auf. Metallischer Leiter optisch noch erkennbar. Allgemein verstärkte Trübung.

Note 4: Über 50 % der Isolierung im gedeckten Zustand. Metallischer Leiter nur noch teilweise erkennbar.

Note 5: Isolierung nahezu völlig gedeckt. Metallischer Leiter nicht mehr erkennbar.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Produkte können unter Verwendung von Gleitmittel nach dem Verfahren der Pastenextrusion auch zu anderen Arten von Profilen verarbeitet werden, beispielsweise zu Rohren, Rohrauskleidungen, Schläuchen, u. ä. Nach Absaugung des Gleitmittels werden solche Profile in üblicher Weise gesintert. Eine andere Art der Verarbeitung stellt die Extrusion von ungesinterten Strängen dar, welche mit Hilfe beispielsweise eines Kalandrierwerkes zu ungesinterten Bändern ausgewalzt werden können. Diese Bänder können weiter zur Erzielung erniedrigter Dichten verstreckt und anschliessend durch Extraktion, beispielsweise mit Chlorkohlenwasserstoff, vom Gleitmittel befreit werden. Sie finden als Dichtungsmasse in Armaturen oder für nach der Wickeltechnik hergestellte Kabelisolierungen Verwendung. Durch Sinterung solcher Produkte im fixierten Zustand können hochporöse Membranen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten modifizierten Tetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisate können zur Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften oder gegebenenfalls auch zur Ver-

ringung des Reibungswiderstandes mit üblichen Füllstoffen vermengt werden. Das Einmischen von Füllstoffen kann sowohl im Dispersionszustand als auch im koagulierten Pulverzustand erfolgen. Es kann bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmasse, Füllstoff beigegeben werden, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%. Alle Arten von nichtmetallischen und metallischen, körnigen und faserigen Füllstoffen sind geeignet. Beispielsweise seien genannt: Glasfaser, Asbest, Glimmer, Graphit, Russ, Siliciumdioxid, aber auch pulverförmige Metalle, wie Kupfer, Aluminium, Silber, oder Legierungen, wie Bronze oder Messing. Ferner können die Produkte des erfindungsgemässen Verfahrens auch mit anderen bekannten Hilfsstoffen, wie beispielsweise anorganischen oder organischen Pigmenten bzw. Farbstoffen, optischen Aufhellern und ähnlichem versehen werden, soweit diese bei der Sintertemperatur beständig sind oder eine Verwendung im ungesinterten Zustand vorgesehen ist.

Die so gefüllten Produkte können zur Herstellung der oben genannten Profile wie Rohre, Schläuche, Bänder u. dgl., beispielsweise für Bowdenzüge, verwendet werden. Füllstoffe, wie z. B. Wismutoxid, erhöhen die Röntgenkontrastierung bei der Herstellung von medizinischen Katheterschläuchen. Auch lassen sich die erfindungsgemässen modifizierten Polytetrafluoräthylen-Dispersionspolymerisate in Form ihrer wässrigen Dispersionslösungen, gegebenenfalls nach Aufkonzentrierung, für die Beschichtung von metallischen Oberflächen oder auch zum Tränken von porösen Körpern, wie beispielsweise Glasfaser- oder Textilmatten, verwenden.

Die Beispiele der Tabelle III (Nr. 1 bis 27) sollen die Herstellung der Produkte nach dem erfindungsgemässen Verfahren erläutern. In Tabelle IV und V sind ferner weitere Eigenschaften bezüglich elektrischer Fehlstellen, Transparenz und für extrudierte Schläuche angegeben.

Bei der Polymerisation gemäss Tabelle III wird prinzipiell wie folgt vorgegangen:

35

### 1. Saatstufe

Der Polymerisationsautoklav mit einem Fassungsvermögen von 400 l ist emailliert und mit einem Ankerrührer ausgestattet. Nach Vorlage der Flotte, die aus 210 l entionisiertem Wasser, 5,3 cm<sup>3</sup> 2-gew.-%iger Kupfer-(II)-sulfatlösung sowie den in Tabelle III, Spalte 2 angegebenen Mengen an Emulgator (NH<sub>4</sub>-Salz der Perfluoroctansäure) und Ammoniaklösung (in allen Fällen 18-gew.-%ige Lösung in Wasser) besteht, werden nach mehrmaliger Stickstoffspülung gegen einen schwachen Tetrafluoräthylenstrom die in Tabelle III, Spalte 2 aufgeführten Mengen an Comonomerem (ausser Beispiel 26 und 27, reine Polytetrafluoräthylenlsaft) gasförmig nachdosiert. Danach wird der Druck durch Zuführung von Tetrafluoräthylen auf 14 atü erhöht und die Polymerisation durch Nachdosieren von 8 g Natriumhydrogensulfit und 7,7 g Ammoniumpersulfat in wässrigen Lösungen unter Röhren gestartet. Polymerisiert wird bei einer Temperatur von 35°C bis zu einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-%.

### 2. Hauptpolymerisationsstufe

In einem 400 l Polymerisationsautoklav wird eine Flotte, welche aus 210 l entionisiertem Wasser 184 g NH<sub>4</sub>-Salz der Perfluoroctansäure, 252 cm<sup>3</sup> Ammoniak (18 gew.-%ig in Wasser), 5,3 cm<sup>3</sup> Kupfer-(II)-sulfatlösung (2 gew.-%ig) sowie den in Tabelle III, Spalte 3 angegebenen Zusätzen besteht, vorgelegt.

Unter Saatdispersion ist jeweils die gemäss der entsprechenden Zeile der Spalte 2 hergestellten Saatstufe (Feststoffgehalt 10 Gew.-%) zu verstehen.

Nach mehrmaliger Stickstoffspülung wird durch Zuführung von Tetrafluoräthylen der Druck auf 14 atü erhöht und gleichzeitig die in Tabelle III, Spalte 3 angegebene Menge an perfluoriertem Vinyläther der Formel I eindosiert. Die Flotte wird auf 28°C erwärmt und die Polymerisation durch Zudosieren von 9,5 g Natriumhydrogensulfit und 14,7 g Ammoniumpersulfat in wäss-

riegen Lösungen unter Röhren gestartet. Polymerisiert wird bis zu einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-%.

### 3. Aufarbeitung

In einem emaillierten, mit MIG-Rührer und Stromstörer ausgestatteten Kessel wird die erhaltene Dispersion auf 10 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnt und bei einer Temperatur von 20°C ausgeführt. Nach dreimaliger Wäsche mit jeweils 150 l entionisiertem Wasser wird das Pulver 20 h bei 110°C getrocknet.

Tabelle III

Beispiel Nr.	Saatstufe (im Autoklaven zusätzlich vorgelegt, s. Text)	Hauptpolymerisationsstufe (im Autoklaven zusätzlich vorgelegt, s. Text)	
1	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	31,5 kg Saatdispersion 6,68 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	22
2	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	31,5 kg Saatdispersion 27,8 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	23 24
3	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	47,3 kg Saatdispersion 77,5 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	25
4	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,0 kg Saatdispersion 83,4 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	26
5	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 139 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	27
6	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	47,3 kg Saatdispersion 155 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	28
7	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 166,8 g Verb. I (n=0) 0,42 g Diäthylenglykol	29
8	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	18,85 kg Saatdispersion 166,8 g Verb. I (n=0) 0,42 g Diäthylenglykol	30
9	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 166 g Verb. I (n=0) 0,42 g Diäthylenglykol	31
10	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 278 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	32
11	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 556 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	33
12	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 77,8 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	34
13	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 77,8 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	35
14	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 100 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	36
15	750 g CF <sub>2</sub> = CFCI 152 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 96 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 155 g Verb. I (n=0) 4,2 g Diäthylenglykol	37
16	232 g CF <sub>2</sub> = CFCI 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 155 g Verb. I (n=0) 2,1 g Diäthylenglykol	38
17	150 g CF <sub>2</sub> = CFCI 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 110 g Verb. I (n=0) 1,05 g Diäthylenglykol	39

18	150 g CF <sub>2</sub> = CFCI 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 55 g Verb. I (n=0)
19	150 g CF <sub>2</sub> = CFCI 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 55 g Verb. I (n=0)
20	150 g CF <sub>2</sub> = CFCI 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 110 g Verb. I (n=0)
21	150 g CF <sub>2</sub> = CFCI 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 55 g Verb. I (n=0)
22	150 g CF <sub>2</sub> = CFCI 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 1,05 g Diäthylenglykol
23	450 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCF = CF <sub>2</sub> 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	44,1 kg Saatdispersion 155 g Verb. I (n=0)
24	350 g Verb. I (n=0) 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	37,8 kg Saatdispersion 110 g Verb. I (n=0)
25	150 g CF <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	31,5 kg Saatdispersion 155 g Verb. I (n=0)
26	4,2 g Dioxan 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	2,1 g Diäthylenglykol 37,8 kg Saatdispersion 100 g Verb. I (n=0)
27	4,2 g Dioxan 184 g CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COONH <sub>4</sub> 116 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> -Lösung	2,1 g Diäthylenglykol 2,1 g Diäthylenglykol

Tabelle IV  
Weitere Ausprüfungsergebnisse der Drahtextrusion

Beispiel Nr.	Extrusionsdruck (bar)	Transparenz	Elektrische Durchschläge/ 1000 m
1	580	1-	3
2	575	1-	4
3	635	1-	2
5	610	1-	1
6	565	1-	2
10	580	1-2	2
11	600	1	2
13	530	1	0
15	560	1-	2
16	550	1	0

50 Reduktionsverhältnis 1450:1, Düsendurchmesser 1,47 mm, Abzugsverhältnis 1,27.

Tabelle V  
Ausprüfungsergebnisse der Schlauchextrusion

Beispiel Nr.	Reissfestigkeit* kp/cm <sup>2</sup>	Reissdehnung* %
	längs	quer
3	36,4	28,6
6	29,3	26,4
16	31,4	27,1

55 (Schlauchabmessung aussen: 14,6 mm Ø; innen: 13,3 mm Ø; Reduktionsverhältnis 90:1)

60 \* bestimmt nach ASTM D 1457 – 69T