



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900384285
Data Deposito	04/08/1994
Data Pubblicazione	04/02/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI FLUOROPOLIMERI CONTENENTI IDROGENO
TRAMITE (CO)POLIMERIZZAZIONE IN SOSPENSIONE

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Foro Buonaparte, 31.

4 AGO. 1994

* * * * *

MI 94 A 001699

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la preparazione di fluoropolimeri contenenti idrogeno tramite (co)polimerizzazione dei corrispondenti monomeri in sospensione.

Sono noti vari tipi di polimeri fluorurati contenenti idrogeno. Una prima classe è costituita dai copolimeri di per-(alo)fluoroolefine con monomeri olefinici non contenenti alogeni, quali i copolimeri del tetrafluoroetilene (TFE) o del clorotrifluoroetilene (CTFE) con etilene, propilene od isobutilene, eventualmente contenenti un terzo comonomero fluorurato in quantità comprese tra 0,1 e 10% in moli (vedi ad esempio i brevetti US-3.624.250 ed US-4.513.129). Tali polimeri sono dotati di elevata resistenza chimica e meccanica alle alte temperature, e trovano impiego nella fabbricazione di manufatti per stampaggio ad estrusione od iniezione, oppure nel rivestimento di cavi elettrici. Per favorire l'alternanza tra i comonomeri, la preparazione di tali copolimeri viene in genere effettuata a basse temperature; ad esempio, i copolimeri etilene/CTFE vengono solitamente preparati in sospensione ad una temperatura compresa tra 5° e 25°C. In tal modo si evita la formazione di blocchi di monomeri non alogenati, i quali, ol-

tre a causare un peggioramento delle proprietà meccaniche, rendono il prodotto termicamente instabile, determinando un sostanziale abbassamento sia della temperatura di seconda fusione che della temperatura massima di esercizio (rating temperature).

L'utilizzo di temperature di polimerizzazione così basse comporta scegliere l'iniziatore entro una classe piuttosto ristretta di perossidi che siano attivi alle basse temperature, quali i bis-acilperossidi di formula $(R_f-CO-O)_2$, dove R_f è un (per)alcoale C₁-C₁₀ (vedi ad esempio i brevetti EP-185.242 ed US-3.624.250). Ad esempio, l'iniziatore più comunemente impiegato per la preparazione dei copolimeri tra etilene e CTFE è il bis-tricloroacetilperossido (TCAP), il quale ha un tempo di dimezzamento di 10 ore a -3,9°C, ed, inoltre, fornisce gruppi terminali termicamente non molto stabili con conseguenti problemi di "discoloration" del polimero alle alte temperature.

In generale, questi perossidi sono prodotti estremamente pericolosi in quanto esplosivi anche a basse temperature, particolarmente allo stato puro. Essi quindi richiedono l'adozione di particolari misure di sicurezza sia per la sintesi, che per il trasporto e lo stoccaggio; ad esempio, essi devono essere preparati ed impiegati in forma di soluzione diluita in un opportuno solvente organico. L'uso di solventi organici costituisce un notevole svantaggio dal punto di vista impianti-

stico e comporta problemi di impatto ambientale, soprattutto in considerazione del fatto che i solventi più adatti allo scopo sono clorofluorocarburi, distruttivi per l'ozono presente nella stratosfera. Inoltre, il fatto di introdurre nel reattore una quantità non trascurabile di solvente causa una diluizione del sistema, e quindi un rallentamento della cinetica di reazione ed una variazione nella concentrazione dei monomeri con conseguente variazione nella composizione del polimero.

Un'altra classe di fluoropolimeri contenenti idrogeno è costituita dal polivinilidenfluoruro (PVDF) e dal PVDF modificato con piccole quantità (0,1-10% in moli) di altri comonomeri fluorurati, quali esafluoropropene, tetrafluoroetilene, trifluoroetilene. Tali polimeri vengono solitamente preparati tramite polimerizzazione in un mezzo acquoso, utilizzando perossidi organici od inorganici come iniziatori. Gli iniziatori più comunemente impiegati sono il diterbutilperossido (DTBP) con temperature di polimerizzazione di circa 120°-130°C (vedi il brevetto US-3.193.539), ed il diisopropilperossidicarbonato (IPP) quando si vuole realizzare la polimerizzazione a temperature più basse (attorno a 65°-85°C) (vedi il brevetto US-3.475.396). Anche in questo caso, il fatto di operare a temperature relativamente elevate porta ad una diminuzione sia della temperatura di seconda fusione che della temperatura massima di esercizio del polimero. Ciò è principalmente dovuto ad un aumento dei difetti strutturali, in particolare delle in-

versioni monomeriche testa-testa e coda-coda, con conseguente diminuzione della percentuale di cristallinità.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere fluoropolimeri contenenti idrogeno dotati di elevata temperatura di seconda fusione ed elevata temperatura massima di esercizio tramite un processo di (co)polimerizzazione in sospensione, in presenza di fotoiniziatori radicalici e di radiazione ultravioletta-visibile, ad una temperatura compresa tra -60° e $+30^{\circ}\text{C}$. E' possibile in tal modo impiegare come iniziatori prodotti non pericolosi, i quali possono essere facilmente manipolati e conservati anche a temperatura ambiente.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di fluoropolimeri contenenti idrogeno, in cui i corrispondenti monomeri olefinici vengono (co)polimerizzati in un mezzo sospendente organico in presenza di un fotoiniziatore radicalico e di radiazione ultravioletta (UV)-visibile, ad una temperatura compresa tra -60° e $+30^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -40° e $+20^{\circ}\text{C}$, più preferibilmente tra -15° e $+15^{\circ}\text{C}$.

Il processo oggetto della presente invenzione viene condotto in sospensione, cioè senza l'ausilio di tensioattivi. Il mezzo sospendente può essere costituito dai monomeri stessi, nel caso in cui almeno uno di essi sia liquido nelle condizioni di reazione (è questo, ad esempio, il caso dei copolimeri

del CTFE, in cui il CTFE è liquido nelle condizioni di reazione usualmente impiegate). In alternativa, può essere impiegato come mezzo sospendente un opportuno solvente organico, il quale può essere scelto ad esempio tra: clorofluorocarburi, quali triclorotrifluoroetano, diclorotetrafluoroetano, ecc.; idrogeno(cloro)fluorocarburi, eventualmente contenenti atomi di ossigeno, quali quelli descritti nel brevetto US-5.182.342; (per)fluoropoliossialchileni, eventualmente contenenti atomi di idrogeno in posizione terminale e/o in catena (vedi la domanda di brevetto italiano No. MI93A 000551 a nome della Richiedente, corrispondente alla domanda di brevetto europeo No. 94103287.2); idrocarburi alifatici ramificati aventi da 6 a 25 atomi di carbonio e caratterizzati da un rapporto tra numero di gruppi metilici e numero di atomi di carbonio maggiore di 0,5 (come descritto nella domanda di brevetto italiano No. MI93A 000339 a nome della Richiedente, corrispondente alla domanda di brevetto europeo No. 94102036.4), quali 2,3-dimetilbutano, 2,3-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,4,6,6-pentametileptano, 2,2,4,4,6-pentametileptano, ecc.

Al mezzo sospendente può essere aggiunta acqua, la quale ha la funzione di smaltire il calore che si sviluppa nel corso della reazione.

Con "fotoiniziatori radicalici" si intendono tutte le specie chimiche, solubili nella fase organica, che sottoposte a radiazione UV-visibile generino radicali che siano in grado

di iniziare la (co)polimerizzazione dei monomeri in oggetto. Tra di essi sono compresi: i dialchilperossidi, ad esempio di-terbutilperossido; i chetoni, ad esempio acetone; i diacilperossidi, ad esempio il diacetilperossido; i di- o poli-chetoni, ad esempio il biacetile; i perossidicarbonati, ad esempio il bis(4-terbutilcicloesil)perossidicarbonato; i perossieste-ri, ad esempio il terbutilperossiisobutirrato; i composti organici alogenati o polialogenati, ad esempio gli alchilalogenuri $C_nX_qF_rH_{2n+2-q-r}$, dove: X è un alogeno scelto tra Cl, Br e I; n è un intero da 1 a 10; r e q sono interi, r può essere zero mentre q è sempre diverso da zero, la somma r+q è compresa tra 1 e 2n+2 (rientrano in tale classe, ad esempio: CF_2Br_2 , CH_2I-CH_2I , $CHCl_3$, CH_2Br_2 , ecc.).

Dal punto di vista operativo, sono preferiti i fotoiniziatori stabili termicamente alla temperatura di polimerizzazione ed anche a temperatura ambiente, e tra di essi particolarmente preferiti sono i perossidi organici aventi un tempo di dimezzamento di 10 ore ad una temperatura uguale o superiore a 40°C, quali il diterbutilperossido (DTBP), il bis(4-terbutilcicloesil)perossidicarbonato, il dilauroilperossido, il terbutilperossiisobutirrato, ecc.

Rispetto ai processi noti nell'arte, il processo oggetto della presente invenzione permette di scegliere l'iniziatore entro un'amplissima gamma. Ciò costituisce un evidente vantaggio in quanto rende possibile l'uso di iniziatori, generalmen-

te non impiegabili con i metodi fin qui noti, che danno luogo alla formazione di terminali di catena particolarmente stabili, ad esempio il diterbutilperossido e l'acetone, i quali forniscono terminali metilici.

Per quanto riguarda la radiazione UV-visibile, questa viene fornita al sistema di reazione tramite un'opportuna sorgente di emissione, secondo tecniche convenzionali, comunemente impiegate per le reazioni fotochimiche, ad esempio tramite una lampada a mercurio ad alta pressione. La lunghezza d'onda della radiazione UV-visibile impiegabile nel processo oggetto della presente invenzione è generalmente compresa tra 220 e 600 nm. E' da sottolineare che l'impiego di radiazione per la generazione dei radicali consente in generale un migliore controllo della cinetica di reazione, ed in particolare, in caso di "runaway" della polimerizzazione, è possibile disattivare istantaneamente la sorgente della radiazione e quindi bloccare la reazione; ciò è evidentemente impossibile quando si impiegano iniziatori termici.

Il processo oggetto della presente invenzione può essere condotto entro un ampio intervallo di pressioni, generalmente comprese tra 0,5 e 80 bar, preferibilmente tra 2 e 20 bar.

Alla miscela di reazione possono essere aggiunti trasferitori di catena, quali: idrogeno; un idrocarburo o fluoroidrocarburo (ad esempio metano od etano); acetato di etile; dietilmalonato; un ciclopentano alchilsostituito con uno o più

alchili C₁-C₆, ad esempio metilciclopentano, 2-metil-1-etilciclopentano, ecc. (come descritto nella domanda di brevetto italiano No. MI94A/000520, depositata il 21.03.94 a nome della Richiedente).

Con fluoropolimeri contenenti idrogeno si intende in generale i copolimeri tra una o più per(alo)fluoroolefine (ad esempio tetrafluoroetilene, clorotrifluoroetilene, esafluoropropene, perfluoroalchilvinileteri, ecc.) con un'olefina non alogenata (ad esempio etilene, propilene, vinileteri, ecc.), oppure gli omopolimeri di olefine fluorurate contenenti idrogeno (ad esempio vinilidenefluoruro, trifluoroetilene, ecc.) ed i loro copolimeri con per(alo)fluoroolefine e/o con olefine non alogenate.

Il processo oggetto della presente invenzione può essere in particolare impiegato per la preparazione dei seguenti fluoropolimeri contenenti idrogeno:

- (a) copolimeri del TFE o del CTFE con etilene, propilene od isobutilene (preferibilmente etilene), con un rapporto molare monomero fluorurato/monomero non alogenato compreso tra 30:70 e 70:30, eventualmente contenenti uno o più comonomeri fluorurati in quantità comprese tra 0,1 e 10% in moli (vedi ad esempio i brevetti US-3.624.250 ed US-4.513.129);
- (b) copolimeri reticolabili tra TFE e/o CTFE e vinileteri non fluorurati, quali ad esempio i copolimeri (% in moli):

- (i) 40-60% di TFE e/o CTFE; 5-45% di cicloesilvinilietere; 5-45% di un alchilvinilietere; 3-15% di un idrossialchilvinilietere (vedi il brevetto GB-2.081.727); (ii) 25-75% di CTFE; 10-70% di un alchilvinilietere; 3-40% di un idrossi-allilietere di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (vedi il brevetto US-4.631.326);
- (c) polivinilidenefluoruro (PVDF) o PVDF modificato con piccole quantità, generalmente comprese tra 0,1 e 10% in moli, di uno o più comonomeri fluorurati, quali vinilfluoruro, clorotrifluoroetilene, esafluoropropene, tetrafluoroetilene, trifluoroetilene, ecc. (vedi ad esempio i brevetti US-4.524.194 ed US-4.739.024).

Vengono qui di seguito riportati alcuni esempi applicativi dell'invenzione, il cui scopo è puramente illustrativo ma non limitativo della portata dell'invenzione stessa.

ESEMPIO 1

Sulla parete laterale di un'autoclave da 0,6 l in acciaio inox AISI 316, munita di agitatore funzionante a 900 rpm, è stato inserito un oblò di quarzo, in corrispondenza del quale è stata posta una lampada UV del tipo Hanau^(R) TQ-150. Si tratta di una lampada a mercurio ad alta pressione che emette radiazione compresa tra 220 e 600 nm, con una potenza di 13.2 W per la radiazione compresa tra 240 e 330 nm.

L'autoclave è stata evacuata e sono stati introdotti 213,4 ml di isoottano. La temperatura è stata portata e mante-

nuta a 10°C, mentre la pressione è stata innalzata a 9,3 bar tramite immissione di tetrafluoroetilene (TFE). Successivamente è stato immesso etilene fino a raggiungere una pressione di esercizio di 14,1 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV e contemporaneamente si è iniziato ad alimentare una soluzione costituita da 5,0 g di diterbutilperossido (DTBP) e 100 ml di isoottano, con una portata di 0,5 ml ogni 10 min. Il volume totale di soluzione di perossido introdotta è stato di 10 ml. La pressione di 14,1 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della reazione alimentando in continuo una miscela gassosa etilene/TFE in rapporto molare 49/51. Dopo 420 min la lampada è stata spenta; i monomeri e parte del solvente sono stati allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, ed il solvente residuo allontanato per riscaldamento a 150°C in una stufa a vuoto per 10 ore. Si sono così ottenuti 19,2 g di polimero secco. Su di esso si è misurato un Melt Flow Index (MFI) pari a 4,4 g/10' (secondo la norma ASTM D-3159-83, tranne che la temperatura di misura è stata fissata a 300°C invece di 297°C, a causa dell'elevata temperatura di seconda fusione sia del prodotto ottenuto in questo Esempio, sia dei prodotti degli Esempi 2-3).

ESEMPIO 2

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 110,0 ml di isoottano. La temperatura

è stata portata e mantenuta a 10°C, mentre la pressione è stata innalzata a 15,5 bar tramite immissione di TFE. Successivamente è stato immesso etilene fino a raggiungere una pressione di esercizio di 23,1 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV e contemporaneamente si è iniziato ad alimentare una soluzione costituita da 10,0 g di DTBP e 100 ml di isoottano, con una portata di 0,5 ml ogni 10 min. Il volume totale di soluzione di perossido introdotta è stato di 20 ml. La pressione di 23,1 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della reazione alimentando in continuo una miscela gassosa etilene/TFE in rapporto molare 49/51. Dopo 360 min la lampada è stata spenta; i monomeri e parte del solvente sono stati allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, ed il solvente residuo allontanato per riscaldamento a 150°C in una stufa a vuoto per 10 ore. Si sono così ottenuti 17,0 g di polimero secco. A causa della scarsa fluidità, il MFI è risultato non misurabile. La temperatura di seconda fusione $T_m(II)$ (misurata tramite Calorimetria Differenziale a Scansione, DSC) era pari a 297,5°C.

ESEMPIO 3

L'Esempio 2 è stato ripetuto, eccetto che, prima di iniziare la reazione, nell'autoclave sono stati immessi 5,0 ml di metilciclopentano come trasferitore di catena. Dopo 410 min

sono stati ottenuti 27,2 g di polimero secco, avente MFI = 2,2 g/10' e $T_m(II) = 297,0^\circ\text{C}$.

ESEMPIO 4

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 135,0 ml di isoottano. La temperatura è stata portata e mantenuta a 10°C , mentre la pressione è stata innalzata a 15,5 bar tramite immissione di TFE. Successivamente è stato immesso etilene fino a raggiungere una pressione di esercizio di 23,1 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV e contemporaneamente si è iniziato ad alimentare acetone con una portata di 0,5 ml ogni 10 min. Il volume totale di acetone introdotto è stato di 10 ml. La pressione di 23,1 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della reazione alimentando in continuo una miscela gassosa etilene/TFE in rapporto molare 49/51. Dopo 330 min la lampada è stata spenta; i monomeri e parte del solvente sono stati allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, ed il solvente residuo allontanato per riscaldamento a 150°C in una stufa a vuoto per 10 ore. Si sono così ottenuti 2,2 g di polimero secco.

ESEMPIO 5

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 110,0 ml di CFC-113 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$) e 100 ml di acqua demineralizzata. Il CFC-113 svolge azione sia

di solvente che di iniziatore. La temperatura è stata portata e mantenuta a 10°C, mentre la pressione è stata innalzata a 15,5 bar tramite immissione di TFE. Successivamente è stato immesso etilene fino a raggiungere una pressione di esercizio di 23,1 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV. La pressione di 23,1 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della reazione alimentando in continuo una miscela gassosa etilene/TFE in rapporto molare 49/51. Dopo 420 min la lampada è stata spenta; i monomeri e parte del solvente sono stati allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, ed il solvente residuo allontanato per riscaldamento a 150°C in una stufa a vuoto per 10 ore. Si sono così ottenuti 8,0 g di polimero secco, avente $T_m(II) = 298^\circ\text{C}$, ed un contenuto di etilene, determinato tramite analisi elementare del carbonio, pari al 48,8% in moli.

ESEMPIO 6

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 213,4 ml di Galden^(R) D02, avente formula $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_3$ con $m/n = 20$ e peso molecolare medio numerico di 450. La temperatura è stata portata e mantenuta a 10°C, mentre la pressione è stata innalzata a 4,4 bar tramite immissione di TFE. Successivamente è stato immesso etilene fino a raggiungere una pressione di esercizio di 7,2 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV e contemporaneamente

si è iniziato ad alimentare cloroformio con una portata di 0,5 ml ogni 10 min. Il volume totale di cloroformio introdotto è stato di 10 ml. La pressione di 7,2 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della reazione alimentando in continuo una miscela gassosa etilene/TFE in rapporto molare 49/51. Dopo 420 min la lampada è stata spenta; i monomeri e parte del solvente sono stati allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, ed il solvente residuo allontanato per riscaldamento a 150°C in una stufa a vuoto per 10 ore. Si sono così ottenuti 2,0 g di polimero secco.

ESEMPIO 7

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 135,0 ml di CFC-113 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$). Il CFC-113 svolge azione sia di solvente che di iniziatore. La temperatura è stata portata e mantenuta a -40°C, mentre la pressione è stata innalzata a 3,2 bar tramite immissione di TFE. Successivamente è stato immesso etilene fino a raggiungere una pressione di esercizio di 5,7 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV. La pressione di 5,7 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della reazione alimentando in continuo una miscela gassosa etilene/TFE in rapporto molare 49/51. Dopo 390 min la lampada è stata spenta; i monomeri e parte del solvente sono stati allontanati per mezzo di un

flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, ed il solvente residuo allontanato per riscaldamento a 150°C in una stufa a vuoto per 10 ore. Si sono così ottenuti 2,0 g di polimero secco, avente $T_m(II) = 309^\circ\text{C}$, ed un contenuto di etilene, determinato tramite analisi elementare del carbonio, pari al 49,8% in moli.

ESEMPIO 8

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 225,0 ml di isoottano. La temperatura è stata portata e mantenuta a -10°C , e si sono caricati 65 g di clorotrifluoroetilene (CTFE). Successivamente è stato immesso etilene fino a raggiungere una pressione di esercizio di 3,0 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV e contemporaneamente si è iniziato ad alimentare una soluzione costituita da 5,0 g di DTBP e 150 ml di isoottano, con una portata di 0,5 ml ogni 5 min. Il volume totale di soluzione di perossido introdotta è stato di 20 ml. La pressione di 3,0 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della reazione alimentando in continuo etilene. Dopo 335 min la lampada è stata spenta; i monomeri e parte dell'isoottano sono stati allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, ed il solvente residuo allontanato per riscaldamento a 120°C in una stufa a vuoto per 10 ore. Si sono

così ottenuti 24,0 g di polimero secco, avente MFI = 19,9 g/10' (misurato secondo la norma ASTM D-3275-89), $T_m(II) = 247,3^\circ\text{C}$, e contenuto di etilene (determinato tramite analisi elementare del carbonio) pari a 50,4% in moli.

ESEMPIO 9

L'Esempio 8 è stato ripetuto, impostando una temperatura di reazione di -30°C ed una pressione di esercizio di 2,0 bar. Dopo 300 min sono stati ottenuti 8,0 g di polimero etilene/CTFE, avente un contenuto di etilene pari a 49% in moli.

ESEMPIO 10

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 300 ml di acqua demineralizzata. La temperatura è stata portata e mantenuta a 5°C , e si sono caricati 80 g di VDF, fino a raggiungere una pressione di 24,5 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV e contemporaneamente si è iniziato ad alimentare, con una portata di 0,15 ml/min durante tutta la reazione, una soluzione costituita da 5,0 g di diterbutilperossido (DTBP) e 100 ml di un fluoropolioossilchilene contenente atomi di idrogeno in posizione terminale, avente formula:



dove R_f è $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$; R' è $-\text{OCFH}-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_2\text{H}$ (in rapporto 50:1), di peso molecolare medio numerico pari a 400 e con un contenuto di atomi di idrogeno pari a 150 ppm.

La pressione è stata mantenuta costante, attorno a 24 bar, mediante aggiunte di VDF. Dopo 95 min la lampada è stata spenta, il monomero rimasto e parte del fluoropolioossialchilene allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, l'acqua ed il fluoropolioossialchilene rimasti allontanati per essiccamento in stufa a vuoto a 100°C per 10 ore. Si sono così ottenuti 9,5 g di polimero, avente $T_m(II) = 177,0^\circ\text{C}$. Le unità di VDF presentavano una percentuale di inversioni testa-testa e coda-coda (determinata tramite analisi $^{19}\text{F-NMR}$) pari al 3,5% in moli.

ESEMPIO 11

Nella stessa autoclave dell'Esempio 1 sono stati introdotti, dopo evacuazione, 220 ml di acqua demineralizzata. La temperatura è stata portata e mantenuta a 5°C, e si sono caricati 80 g di VDF e 125 g di HFP, fino a raggiungere una pressione di 15,9 bar. E' stata quindi accesa la lampada UV e contemporaneamente si è iniziato ad alimentare, con una portata di 0,1 ml/min durante tutta la reazione, una soluzione costituita da 5,0 g di diterbutilperossido (DTBP) e 100 ml dello stesso fluoropolioossialchilene contenente atomi di idrogeno impiegato nell'Esempio 10.

La pressione è stata mantenuta costante, attorno a 15,9 bar, mediante aggiunte di una miscela gassosa costituita da VDF e HFP in rapporto molare 90/10. Dopo 200 min la lampada è

stata spenta, i monomeri rimasti e parte del fluoropoliossialchilene allontanati per mezzo di un flusso di azoto immesso direttamente nell'autoclave. Il contenuto dell'autoclave è stato poi scaricato a temperatura ambiente, l'acqua ed il fluoropoliossialchilene rimasti allontanati per essiccamento in stufa a vuoto a 100°C per 10 ore. Si sono così ottenuti 10,0 g di polimero, avente composizione, determinata tramite ^{19}F -NMR, pari a 87,9% in moli di VDF e 12,1% in moli di HFP, e $T_m(\text{II}) = 168,0^\circ\text{C}$. Le unità di VDF presentavano una percentuale di inversioni testa-testa e coda-coda pari al 3,5% in moli.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di fluoropolimeri contenenti idrogeno, in cui i corrispondenti monomeri olefinici vengono (co)polimerizzati in un mezzo sospendente organico in presenza di un fotoiniziatore radicalico e di radiazione ultravioletta (UV)-visibile, ad una temperatura compresa tra -60° e $+30^{\circ}\text{C}$.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui la temperatura di reazione è compresa tra -40° e $+20^{\circ}\text{C}$.
3. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il fotoiniziatore radicalico è scelto tra le seguenti classi di composti: dialchilperossidi; chetoni; diacilperossidi; di- o poli-chetoni; perossidicarbonati; perossiesteri; composti organici alogenati o poliallogenati.
4. Processo secondo la rivendicazione 3, in cui il fotoiniziatore radicalico è un perossido organico avente un tempo di dimezzamento di 10 ore ad una temperatura uguale o superiore a 40°C .
5. Processo secondo la rivendicazione 3, in cui il fotoiniziatore radicalico è scelto tra: diterbutilperossido; alchilalogenuri $\text{C}_n\text{X}_q\text{F}_r\text{H}_{2n+2-q-r}$, dove X è un alogeno scelto tra Cl, Br e I; n è un intero da 1 a 10; r e q sono interi, r può essere zero mentre q è sempre diverso da zero, la somma $r+q$ è compresa tra 1 e $2n+2$.

6. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il mezzo sospendente è costituito da almeno uno dei monomeri, liquido nelle condizioni di reazione.
7. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, in cui il mezzo sospendente è un solvente organico scelto tra: clorofluorocarburi; idrogeno(cloro)fluorocarburi, eventualmente contenenti atomi di ossigeno; (per)fluoropoliossialchileni, eventualmente contenenti atomi di idrogeno in posizione terminale e/o in catena; idrocarburi alifatici ramificati aventi da 6 a 25 atomi di carbonio e caratterizzati da un rapporto tra numero di gruppi metilici e numero di atomi di carbonio maggiore di 0,5.
8. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui al mezzo sospendente viene aggiunta acqua.
9. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la radiazione UV-visibile ha una lunghezza d'onda compresa tra 220 e 600 nm.
10. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il fluoropolimero contenente idrogeno è scelto tra:
- (a) copolimeri del tetrafluoroetilene (TFE) o del cloro-trifluoroetilene (CTFE) con etilene, propilene od

isobutilene, con un rapporto molare monomero fluorurato/monomero non alogenato compreso tra 30:70 e 70:30, eventualmente contenenti uno o più comonomeri fluorurati in quantità comprese tra 0,1 e 10% in moli;

- (b) copolimeri reticolabili tra TFE e/o CTFE e vinileteri non fluorurati;
- (c) polivinilidenefluoruro (PVDF) o PVDF modificato con piccole quantità, comprese tra 0,1 e 10% in moli, di uno o più comonomeri fluorurati.

Milano,

CBO

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

