

Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.

C08f 3/24



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34675

64, 3/24
Kl. 39 ~~6, 30~~

Kinetic Chemicals, Inc.

(Wilmington, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania produktów polimeryzacji czterofluoroetyleny

Zgłoszono 19 czerwca 1947 r.

Udzielono 7 sierpnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 1 lipca 1939 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania produktów polimeryzacji czterofluoroetyleny o wyjątkowych właściwościach.

Dotychczas nie znane są materiały odporne w dostatecznym stopniu na działanie pewnych środków żrących, np. odporne na działanie kwasu fluorowodorowego i jego oparów. Okulary ochronne, zaopatrzone w tarcze szklane, są atakowane przez te opary i szybko stają się nieprzezroczystymi.

Przedmiot wynalazku stanowią związki, wytwarzane przez polimeryzację czterofluoroetyleny, które odznaczają się dużą odpornością na działanie środków żrących i utleniających, a które można odlewać, prząść i stosować w najrozmaitszych odmianach.

Stwierdzono, że czterofluoroetylen ulega polimeryzacji w temperaturze zwykłej pod ciśnieniem zwiększonym, przy czym polimeryzację

można przyspieszyć, prowadząc ją w obecności katalizatora. Polimeryzację czterofluoroetyleny, jak stwierdzono, można przeprowadzać najkorzystniej w obecności rozpuszczalnika.

Załączona na str. 2 tabela obejmuje wyniki przykładów przytoczonych poniżej, nie ograniczając jednak zakresu wynalazku.

Przykład I. 8,5 części wagowych czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie pod ciśnieniem 33 atm. na przeciąg 10 dni w temperaturze 25°C. Następnie usuwa się niespolimerizowany czterofluoroetylen, przemywa i otrzymuje pozostałość w ilości 0,6 części w postaci białego stałego produktu polimeryzacji. Wydajność wynosi 7,1%, czyli 0,71% na 1 dzień.

Przykład II. 7,8 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie pod ciśnieniem 29 atm. w temperaturze 20°C. Wydajność pro-

Przykład	Części wago- wych C_2F_4	Czas w dniach	Ciśnienie w atm.	Tempe- ratura w $^{\circ}C$	Katalizator i rozpuszczalnik monomeru w częściach wagowych	Wydajność polimerów	
						w czę- ściach wa- gowych	w pro- centach
I	8,5	10	33	25	—	0,6	7,1
II	7,8	21	29	20	—	0,05	0,64
III	7,3	21	29	20	0,1 cz. $ZnCl_2$	0,1	1,37
IV	5,4	3	33	25	0,1 cz. $AgNO_3$	0,05	0,93
V	6,8	10	33	25	0,1 cz. $AgNO_3$	0,3	4,4
VI	7,0	21	33	25	0,1 cz. $AgNO_3$	2,3	33,0
VII	4,0	—	10	25	0,1 cz. $AgNO_3$, 2,5 cz. alkoholu metylowego		29,0
VIII	4,5	3	14	25	0,1 cz. $AgNO_3$, 2,2 cz. alkoholu metylowego	1,3	
IX	7,4	—	14	25	0,1 cz. $AgNO_3$, 3,3 cz. alkoholu metylowego	2,0	27,0
X	8,8	21	33	25	0,1 cz. nadtlenku benzoylowego	0,05	0,57
XI	3,5	—	35—40	50	—	—	—

duktu polimeryzacji po upływie 21 dni wynosi 0,05 części, czyli 0,64%.

Przykład III. 7,3 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie z 0,1 części chlorku cynku pod ciśnieniem 29 atm. i utrzymuje w temperaturze $20^{\circ}C$. Wydajność produktu polimeryzacji po upływie 21 dni wynosi 0,1 części, czyli 1,37%.

Przykład IV. 5,4 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie z 0,1 części azotanu srebra pod ciśnieniem 33 atm. w temperaturze $25^{\circ}C$. Po upływie 3 dni autoklaw wypełnia się całkowicie gąbczastym białym produktem polimeryzacji. Produkt ten stanowi częściowo spolimeryzowany czterofluoroetylen i posiada bardzo wysoką prężność pary. Wydajność całkowicie spolimeryzowanego produktu wynosi 0,05 części, czyli 0,93%.

Przykład V. 6,8 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie z 0,1 części azotanu srebra pod ciśnieniem 33 atm. w temperaturze $25^{\circ}C$. Po upływie 10 dni autoklaw wypełnia się całkowicie produktem polimeryzacji czterofluoroetyleny. Wydajność produktu spolimeryzowanego całkowicie wynosi 0,3 części, czyli 4,4%.

Przykład VI. 7 części czterofluoroetyleny i 0,1 części azotanu srebra umieszcza się w autoklawie pod ciśnieniem 33 atm. w temperaturze $25^{\circ}C$ na przeciąg 21 dni. Wydajność

produktu polimeryzacji wynosi 2,3 części, czyli 33%.

Przykład VII. 4,0 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie pod ciśnieniem 10 atm. z 0,1 części azotanu srebra i 2,5 częściami alkoholu metylowego i utrzymuje w temperaturze $25^{\circ}C$. Po krótkim czasie tworzy się produkt polimeryzacji podobny do żelu.

Przykład VIII. 4,5 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie z 0,1 części azotanu srebra i 2,2 częściami alkoholu metylowego pod ciśnieniem 14 atm. w temperaturze $25^{\circ}C$. Polimeryzacja rozpoczyna się natychmiast i tworzy się masa podobna do żelu. Po upływie 3 dni masa została się na proszek brunatny, posiadający właściwości podobne do właściwości białego produktu polimeryzacji. Wydajność wynosi 1,3 części, czyli 29%.

Przykład IX. 7,4 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie z 0,1 części azotanu srebra i 3,3 częściami alkoholu metylowego pod ciśnieniem 14 atm. w temperaturze $25^{\circ}C$. Wydajność proszku brunatnego wynosi 2,0 części, czyli 27%.

Przykład X. 8,8 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie z 0,1 części nadtlenku benzoylowego pod ciśnieniem 33 atm. w temperaturze $25^{\circ}C$. Wydajność produktu polimeryzacji po upływie 21 dni wynosi 0,05 części, czyli 0,57%.

Przykład XI. 3,5 części czterofluoroetyleny umieszcza się w autoklawie pod ciśnieniem 35 — 40 atm. w temperaturze 50°C. Polimeryzacja w tym przypadku następuje szybciej, niż w temperaturze niższej. Reakcja ta nie jest ograniczona temperaturą, aczkolwiek ilość wytwarzanego produktu polimeryzacji w temperaturze niższej od 80°C jest nie wielka. Ilość ta wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i czynnik ten stosuje się do otrzymywania wyższej wydajności w czasie krótszym. Na ogół temperaturę i ciśnienie stosuje się tylko ze względów gospodarczych.

Produkty polimeryzacji czterofluoroetyleny mają postać żelu albo proszku białego lub brązowego; są one nierozpuszczalne w zwykłe stosowanych rozpuszczalnikach chemicznych. Ogień rozżarza je, lecz po usunięciu płomienia nie palą się. Topią się w temperaturze żaru czerwonego. Produkty polimeryzacji otrzymywane sposobem według wynalazku są nierozpuszczalne w wodzie gorącej i zimnej, acetonie, eterze, eterze naftowym, alkoholu etylowym, izoamylowym, czterochloru węgla, C_2F_5Cl , dwuchlorobenzenie, octanie etylowym, pirydynie, nitrobenzenie, 30%-owym $NaOH$, nafcie, lodowatym kwasie octowym, stężonym kwasie siarkowym i stężonym kwasie azotowym.

Ta odporność produktów polimeryzacji na działanie odczynników chemicznych, ich nierozpuszczalność i odporność na działanie gorąca czynią je materiałem pożądanym w wielu dziedzinach. Przy stosowaniu dostatecznie wysokiego ciśnienia i temperatury można je kształtować na wyroby stosunkowo jasne i bezbarwne. Tego rodzaju wyroby mogą stanowić aparaty laboratoryjne do obróbki odczynników żrących, tarcze do okularów służących do pracy w atmosferze gazów żrących, jaka panuje w zakładach chemicznych; z produktów tych można też prząć nitki, z których można wyrabiać odzież i inne przedmioty wysoce odporne na działanie chemiczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktów polimeryzacji czterofluoroetyleny, znamienny tym, że polimeryzacja czterofluoroetyleny przeprowadza się pod ciśnieniem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że polimeryzację czterofluoroetyleny pod ciśnieniem przeprowadza się w obecności katalizatora.

Kinetic Chemicals Inc.

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy