

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 606/93

(51) Int.Cl.⁶ : **C08F 220/22**
A63C 5/056

(22) Anmeldetag: 25. 3.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1997

(45) Ausgabetag: 27. 4.1998

(30) Priorität:

27. 3.1992 FR 92 03746 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 2134987A1 EP 421303A2 EP 248421A2 US 3378609A

(73) Patentinhaber:

ELF ATOCHEM S.A.
F-92800 PUTEAUX (FR).

(54) VERWENDUNG EINES COPOLYMERE VON ETHYLEN ODER ETHYLENDERIVATEN UND FLUORIERTEN (METH) ACRYLATEN

(57) Verwendung eines Copolymers von Ethylen oder Ethylenderivaten und fluorierten (Meth)Acrylaten für Gleitoberflächen, insbesondere Schlaufflächen.

AT 403 694 B

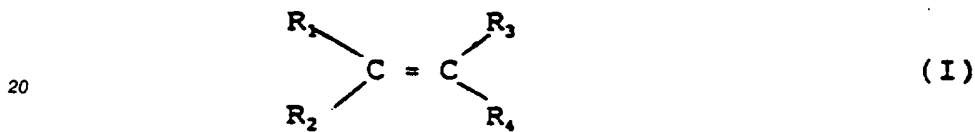
Die vorliegende Erfindung betrifft Gleitoberflächen und insbesondere Schilauflächen bestehend häufig aus Polyethylen.

Für diese Zwecke verwendet der Fachmann meist Polyethylen mit einem Heiß-Fließindex (oder Schmelzindex, gemessen nach der ASTM-Norm D 1238-62 T) zwischen 2 und 20, vorzugsweise zwischen 4 und 15. Tatsächlich ist ein Heiß-Fließindex von unter 2 charakteristisch für ein Polymer mit langen Ketten, das wegen seiner übermäßigen Härte schwer aufzubringen ist. Im Gegensatz dazu deutet ein Heiß-Fließindex von über 20 auf ein Polymer mit kurzen Ketten, das weich ist und zu einer überstarken Erosion neigt.

Andererseits ist es bekannt, daß die Gleiteigenschaften, insbesondere von Schilauflächen, umso besser sind, je schwächer die freie Oberflächenenergie des in Kontakt stehenden Oberflächenmaterials ist.

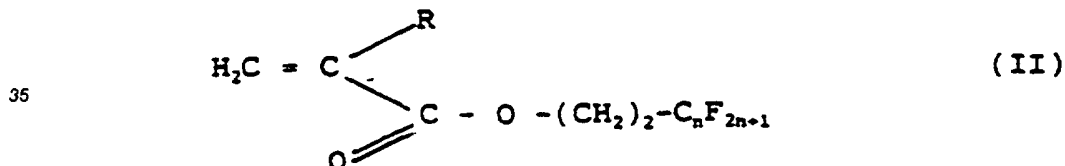
Um die freie Oberflächenenergie von Schilauflächen herabzusetzen, werden häufig fluorierte Derivate eingesetzt; man bringt insbesondere perfluorierte Wachse auf die Laufflächen auf. Das Wachsen nimmt jedoch Zeit in Anspruch, bedarf eines gewissen Könnens und die Wachsschichten müssen häufig erneuert werden.

Es sind Copolymere von Monomeren bekannt, die der folgenden Formel entsprechen:



in welcher

- R_1, R_2, R_3 und R_4 für Wasserstoffatome stehen oder
 - R_1 ein Chloratom oder ein Fluoratom darstellt und R_2, R_3 und R_4 für Wasserstoffatome stehen oder
 - R_1 und R_2 beide für Chloratome oder Fluoratome stehen und R_3 und R_4 Wasserstoffatome bedeuten oder
 - R_1 eine Phenylgruppe darstellt und R_2, R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen,
- und fluorierten (Meth)acrylaten der Formel



in welcher

- R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht und
- n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 bedeutet,

wobei die Copolymeren eine statistische Verteilung der Comonomeren aufweisen und 0,1 bis 30 Gew.-% (Meth)acrylate enthalten.

Copolymere können auch Ethylen und Acrylate der Formel (II) erhalten werden, in welcher R für ein Wasserstoffatom steht und n eine Zahl zwischen 4 und 10, insbesondere eine Zahl von 6 bis 8, darstellt.

Für verschiedene Zwecke werden Copolymere bevorzugt, die 1 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylate enthalten.

Es ist auch ein Verfahren zur Copolymerisation in Masse von Monomeren der Formel (I) und fluorierten (Meth)acrylaten der Formel (II) bekannt, gemäß welchem man

- das Monomere der Formel (I) in gasförmigem Zustand zuführt,
- es dann in dem Reaktor auf den Reaktionsdruck von $8 \cdot 10^7$ bis $25 \cdot 10^7$ Pa bringt,
- in den Fluß des Monomeren der Formel (I) am Reaktoreingang das fluorierte (Meth)acrylat-Comonomere und einen Copolymerisationsinitiator einführt,
- die Reaktion bei einer Temperatur von $150^\circ C$ bis $300^\circ C$ während 10 sec bis 5 min vor sich gehen läßt und schließlich
- das Copolymer und die verbliebenen Monomeren abzieht und voneinander trennt, wobei man den Druck stufenweise absenkt.

Dieses Verfahren kann in klassischen, dafür eingerichteten Anlagen durchgeführt werden, wobei es gleichermaßen kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden kann.

Die Menge des eingeleiteten (Meth)acrylates beträgt im allgemeinen im Verhältnis zum Gewicht des eingesetzten Monomeren der Formel (I) 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-%. Im Hinblick auf ein Reaktivitätsverhältnis, das günstig für den Einbau von (Meth)acrylat ist, findet sich jedoch in dem hergestellten Copolymer eine Massekonzentration von (Meth)acrylat in der Höhe des 4- bis 8-Fachen der Reaktionsmischung der beiden Monomeren.

Das fluorierte (Meth)acrylat kann in reiner Form oder als Verdünnung mit einem Lösungsmittel eingebracht werden. In diesem letztgenannten Fall stört das Lösungsmittel des fluorierten (Meth)acrylates die Reaktion nicht, seine Funktion besteht einzig und allein darin, ein Vehikel für das (Meth)acrylat zu sein. Das Lösungsmittel kann aus jedem geeigneten Lösungsmittel bestehen, wie einem organischen Lösungsmittel und vorzugsweise einem gesättigten Kohlenwasserstoff, insbesondere besteht es aus Hexan oder Heptan.

Die Konzentration des (Meth)acrylates in diesem Lösungsmittel wird in Abhängigkeit von dem Minimaldurchsatz der Zuführungspumpe für das (Meth)acrylat gewählt.

Der Zusatz eines oder mehrerer Copolymerisationsinitiatoren ist notwendig. Dieser Initiator, der am Kopf des Reaktors zugeführt wird, wird im Hinblick auf seine sofortige Zersetzung unter den Reaktionsbedingungen und seine Aktivität während der gesamten Reaktionsdauer ausgewählt. Es seien vor allem Peroxide und vorzugsweise das Tertisobutyl-Perpivalat und das Tertisobutyl-Perbenzoat genannt.

Der Initiator wird als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, Vorzugsweise gleicher Art wie es für das (Meth)acryl-Comonomer verwendet wird, eingebracht. Die Menge des eingesetzten Initiators, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, liegt zwischen 0,001 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 Gew.-%.

Die Copolymerisationsreaktion ist exotherm und die Temperatur in dem Reaktor variiert bei diskontinuierlicher Arbeitsweise zwischen 150 und 300 °C; bei kontinuierlicher Arbeitsweise liegt die Temperatur in dem Reaktor zwischen diesen Werten.

Die Reaktionsdauer beträgt vorzugsweise zwischen 30 sec und 2 min.

Unter den Reaktionsbedingungen von Temperatur und hohem Druck bildet das produzierte Copolymere mit den Monomeren eine einphasige Mischung im hyperkritischen Zustand.

Am Reaktorausgang kann die Trennung des erhaltenen Copolymeren und der restlichen gasförmigen Monomeren nach zunehmender Druckreduktion vorgenommen werden.

Andererseits ist der Fachmann in der Lage, gleichzeitig alle Reaktionsparameter, wie Art und Menge(n) des Initiators (der Initiatoren), der Mengen der Monomeren, der Temperaturen und Drücke so einzustellen, daß Copolymere erhalten werden, die die erforderlichen Heiß-Fließindices bei gewünschtem Umwandlungsgrad aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Gegenständen, die zum Gleiten auf Schnee bzw. Wasser bestimmt sind, wie insbesondere von Schilaufflächen, Bootsschalen, Segel- oder Surfbrettern.

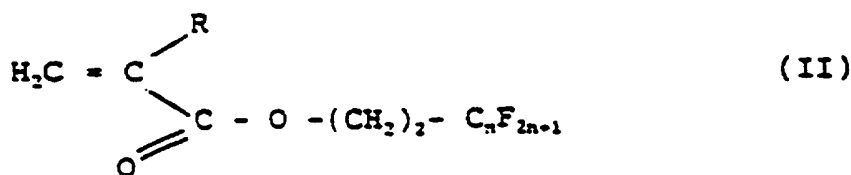
Erfindungsgemäß wird dies durch die Verwendung eines Copolymeren

- aus Monomeren der Formel



in welcher

- R₁, R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ Chlor oder Fluor darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ und R₂ beide für Chlor oder Fluor stehen und R₃ und R₄ Wasserstoff bedeuten oder
- R₁ eine Phenylgruppe darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen, und
- aus fluorierten (Meth)acrylaten der Formel



5

in welcher

10

- R für Wasserstoff oder Methyl steht und
- n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 bedeutet,

wobei die Copolymeren eine statistische Kettensequenzierung der Comonomeren aufweisen und 0,1 bis 30 Gew.-% fluorierte (Meth)acrylate der Formel II enthalten,

zur Herstellung von Gegenständen, die zum Gleiten, insbesondere auf Wasser bzw. Schnee, bestimmt sind, erreicht.

15

Tatsächlich sind diese Copolymeren wegen ihrer Eigenschaften hinsichtlich Heiß-Fließindex und freier Oberflächenenergie sehr einfach zu verwenden und bewirken ein verbesserten Gleiten.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch zur Verbesserung des Wasserabflusses von einer Oberfläche, insbesondere bei Windschutzscheiben oder Auslagenscheiben, bzw. des Wasserverhaltens bei einer Verringerung des Ladungsverlustes, beizutragen. Dazu wird auf diese Oberfläche eine Schicht eines Copolymeren aus den Monomeren der Formel (I) und der Formel (II) aufgebracht.

20

Schließlich ist es ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, einer Oberfläche mit einem Schutz zu versehen, wobei dieser Fläche ein hydrophober Charakter verliehen wird. Dazu wird auf diese Oberfläche ein Copolymer auf Monomeren der Formel (I) und der Formel (II) aufgebracht. Auf diese Weise kann man für diese Oberfläche Antibeschlagseigenschaften oder Nichtbeschreibbarkeit erzielen.

25

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Beispiele

30

Eine Syntheseanlage wird mit gasförmigem Ethylen bei Raumtemperatur und einem Druck von $3 \cdot 10^6$ Pa gespeist. Dieses Gas liegt in einem Kondensator bei einer Temperatur von -15°C unter einem Druck von $3 \cdot 10^6$ Pa in verflüssigter Form vor.

Eine Membranpumpe mit gekühltem Kopf saugt dieses flüssige Ethylen an und komprimiert es auf $3 \cdot 10^7$ Pa. Eine zweite Membranpumpe mit gekühltem Kopf bringt den Druck auf einen einstellbaren Wert zwischen $8 \cdot 10^7$ und $25 \cdot 10^7$ Pa, im vorliegenden Fall auf $15 \cdot 10^7$ Pa (Druck in dem Reaktor).

35

Das Ethylen tritt kontinuierlich in einen mit Rührer versehenen Rohrreaktor von 1,5 m Länge und 21 mm Durchmesser ein.

Das fluorierte Acrylat liegt in Lösung in Heptan vor und wird kontinuierlich in den Ethylenfluß am Reaktoreingang mittels einer Hochdruckpumpe mit veränderbarem Durchsatz eingeschleust.

40

Tertisobutyl-Perpivalat oder Tertisobutyl-Perbenzoat oder eine Mischung dieser beiden Verbindungen wird als Lösung in Heptan kontinuierlich am Reaktorkopf mittels einer Hochdruckpumpe zugeführt.

Die Copolymerisation beginnt am Kopf des Reaktors und schreitet entlang des Reaktionsrohres fort, wobei die Verweilzeit einstellbar ist und in der Größenordnung von 60 sec liegt.

Ein Druckreguliertventil am Ausgang des Reaktors gestattet das Abziehen von Copolymerem und restlichen Monomeren.

45

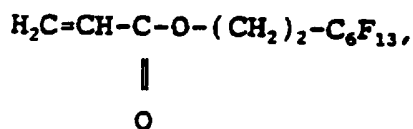
Am Reaktorausgang wird die einphasige Mischung aus Copolymer und restlichen Monomeren zu nacheinanderfolgenden Separatoren unter einem jeweiligem Druck von $3 \cdot 10^7$ und 10^5 Pa geschickt. In den Separatoren erfolgt die Trennung der Phasen, wodurch das Copolymer von den nicht umgesetzten Comonomeren abgetrennt wird. Diese letztgenannten werden in der Kreislauf zurückgeschickt.

50

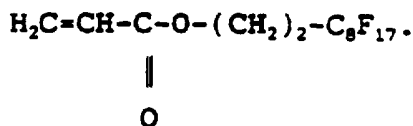
Am Ende des Versuches wird das Copolymer durch Öffnen der Separatoren mit dem niedrigen Druck aufgefangen.

Die Versuchsergebnisse sind für die Beispiele 1 bis 26 in Tabelle 1 zusammengefaßt. Diese Beispiele betreffen die Copolymerisation von C_2H_4 mit

55



In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Beispiele 27 bis 30 zusammengefaßt, die die Copolymerisation von C_2H_4 mit



betreffen.

Diese beiden Tabellen zeigen die Einsätze jedes der beiden eingeführten Monomeren, die Art und die Zusatzmengen des Initiators, die Gewichtsprocente zugesetztes Acrylat im Verhältnis zu der Menge des eingebrachten Ethylens, den Umwandlungsgrad der Copolymerisation, den Heiß-Fließindex des Copolymeren (Schmelzindex, gemessen nach der ASTM-Norm 1238-65T) und den Gewichtsgehalt des hergestellten Copolymeren an Acrylat (gemessen durch Infrarot-Analyse).

In diesen Tabellen bezeichnet A das Tertisobutyl-Perpivalat und B das Tertisobutyl-Perbenzoat.

Die erhaltenen Copolymeren mit Umwandlungsgraden zwischen etwa 8 und 14 % weisen einen Heiß-Fließindex auf, der es in vorteilhafter Weise gestattet, die Copolymeren zur Bildung von verschiedenen Gleitflächen, insbesondere zur Herstellung von Schlaufflächen, einzusetzen.

Die Beispiele 19' und 26' stellen eine Wiederholung der Beispiele 19 und 26 dar, wobei kein fluoriertes Acrylat zugesetzt wurde. Man erhält Polyethylene mit Heiß-Fließindices, die jeweils ident mit denen der Copolymeren der Beispiele 19 und 26 sind.

Platten von 1 mm Dicke werden durch Druckverformung bei 180 °C aus den erhaltenen (Co)polymeren der Beispiele 19, 26, 19' und 26' hergestellt.

Die freie Oberflächenenergie dieser Platten, gemessen nach der Norm ISO 8296, weicht für die Polyethylene der Beispiele 19' und 26' um 31 mN/m von den niedrigeren Werten von 22,6 mN/m (Untergrenze für die Messung nach dieser Norm) für die Copolymeren nach den Beispielen 19 und 26 gemäß der Erfindung ab. Eine derartige Verringerung der Oberflächenspannung durch die Einbringung des fluorierten Comonomeren ist beträchtlich und zeigt, daß die erfindungsgemäßen Copolymeren ausgezeichnet zur Herstellung von Gleitflächen geeignet sind.

TABELLE I

Beispiel	Einsatz C_2H_4 (g/h)	Einsatz Acrylat (g/h)	Initiator	Einsatz Initiator (g/h)	% zuge- setztes Acrylat (gew.)	Umsetzungs- grad %	Schmelz- index	% Acrylat (Gew.) in dem Copolymer (IR-Analyse)
1	3750	26,4	A	4,47	0,70	9,00	4,3	6,4
2	3718,75	27,1	A	6,3	0,72	8,81	5,6	5,60
3	3600	26,4	A	7,785	0,73	12,13	5,7	3,40
4	3571,25	26,4	B	1,248	0,73	8,34	22,8	6,30
5	3718,75	15,7	B	1,044	0,42	10,18	27	3,20
6	4326,25	19,1	B + A	0,378 0,339	0,44	11,28	1,8	3,2
7	4591,25	18,3	B + A	0,444 0,398	0,40	11,50	1,8	3
8	3750	27,8	A	6,36	0,74	11,12	3,2	3,9
9	3688,75	30	A	7,77	0,81	13,07	19,7 — 22,9	3,9
10	3688,75	31,2	A	7,77	0,84	12,07	6,2	4,7
11	3812,5	31,2	A	8,10	0,81	12,32	13,9 — 15,9	4,9
12	3718,75	31,6	A	8,19	0,84	12,16	8,2 — 10	6

TABELLE I (Forts.)

Beispiel	Einsatz C_2H_4 (g/h)	Einsatz Acrylat (g/h)	Initiator	Einsatz Initiator (g/h)	% zuge- setztes Acrylat (Gew.)	Umsetzungs- grad %	Schmelz- index	% Acrylat (Gew.) in dem Copolymer (IR-Analyse)
13	3835	29,04	A	4,635	0,75	13,59	9,5	2,30
14	3807,5	30,1	A	3,915	0,71	9,85	16,5	5,40
15	3750	30,5	B	0,357	0,81	8,46	9,15	5,70
16	3750	28,08	B + A	0,810 0,405	0,74	7,41	1,5	6,50
17	4437,5	30,2	B	0,420	0,68	10,30	8	3,90
18	4475	31,3	B	0,400	0,69	9,54	4,2	5,60
19	4500	27,1	B	0,390	0,60	9,83	5	4,6
20	4500	28,8	B	0,373	0,64	9,27	3,5	5,3
21	4500	29,4	B	0,375	0,65	7,73	3	5,7
22	4500	24,84	B	0,375	0,55	9,15	2,5	4,5
23	4500	24,7	B	0,380	0,55	10,08	5,5	3,9
24	4500	24,5	B	0,373	0,54	10,45	4	3,6
25	4500	24,7	B	0,370	0,55	10,12	3,7	3,7
26	4500	25,3	B	0,365	0,56	11,31	4	4,4

TABELLE II

Beispiel	Einsatz C_2H_4 (g/h)	Einsatz Acrylat (g/h)	Initiator	Einsatz Initiator (g/h)	% zuge- setztes Acrylat (Gew.)	Umsetzungs- grad %	Schmelz- index	% Acrylat (Gew.) in dem Copolymer (IR-Analyse)
27	3846,25	30,2	A	7,14	0,78	11,61	7,9	6,50
28	3796,25	31,4	A	8,58	0,82	13,59	11,5 à 13,6	4,80
29	3875	31,6	A	5,70	0,81	12,59	5,2	6,30
30	3812,5	31,3	A	5,70	0,81	13,35	6,8	6,20

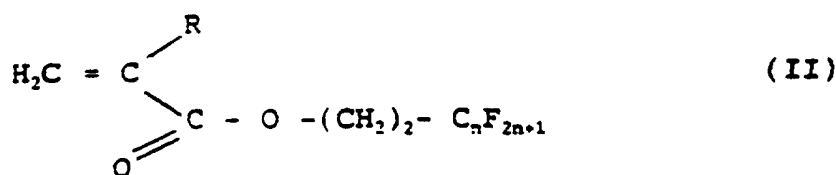
55 Patentansprüche

1. Verwendung eines Copolymers
 - aus Monomeren der Formel



in welcher

- R₁, R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ Chlor oder Fluor darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ und R₂ beide für Chlor oder Fluor stehen und R₃ und R₄ Wasserstoff bedeuten oder
- R₁ eine Phenylgruppe darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen, und
- aus fluorierten (Meth)acrylaten der Formel



in welcher

- R für Wasserstoff oder Methyl steht und
- n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 bedeutet,

wobei die Copolymeren eine statistische Kettensequenzierung der Comonomeren aufweisen und 0,1 bis 30 Gew.-% fluorierte (Meth)acrylate der Formel II enthalten,

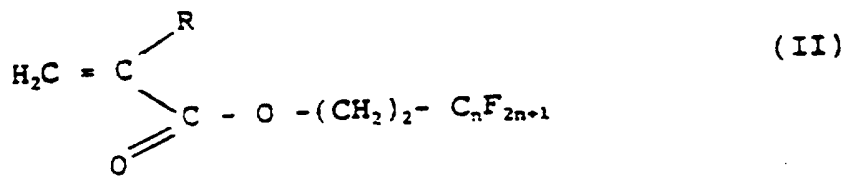
zur Herstellung von Gegenständen, die zum Gleiten, insbesondere auf Wasser oder Schnee, bestimmt sind.

2. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 1 in Form einer dünnen Schicht zur Herstellung von Gleitflächen.
3. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 1 oder 2 zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen
4. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 1 oder 2 bei der Herstellung einer Schilauffläche, wobei diese Schilauffläche eine Oberflächenschicht aus diesem Copolymer aufweist.
5. Verwendung eines Copolymers
 - aus Monomeren der Formel



in welcher

- R₁, R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ Chlor oder Fluor darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ und R₂ beide für Chlor oder Fluor stehen und R₃ und R₄ Wasserstoff bedeuten oder
- R₁ eine Phenylgruppe darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen, und
- aus fluorierten (Meth)acrylaten der Formel



in welcher

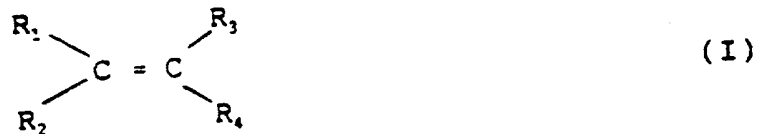
- R für Wasserstoff oder Methyl steht und
- n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 bedeutet,

wobei die Copolymeren eine statistische Kettensequenzierung der Comonomeren aufweisen und 0,1 bis 30 Gew.-% fluorierte (Meth)acrylate der Formel II enthalten,

zur Verbesserung des Gleitens von Wasser auf einer Oberfläche, wobei eine Schicht dieses Copolymeres auf die genannte Oberfläche aufgebracht wird.

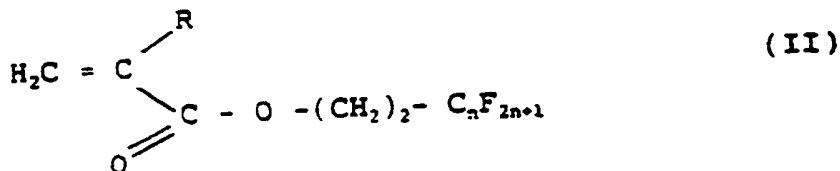
6. Verwendung eines Copolymers

- aus Monomeren der Formel



in welcher

- R₁, R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ Chlor oder Fluor darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen oder
- R₁ und R₂ beide für Chlor oder Fluor stehen und R₃ und R₄ Wasserstoff bedeuten oder
- R₁ eine Phenylgruppe darstellt und R₂, R₃ und R₄ für Wasserstoff stehen, und
- aus fluorierten (Meth)acrylaten der Formel



in welcher

- R für Wasserstoff oder Methyl steht und
- n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 bedeutet,

wobei die Copolymeren eine statistische Kettensequenzierung der Comonomeren aufweisen und 0,1 bis 30 Gew.-% fluorierte (Meth)acrylate der Formel II enthalten,

zur Verleihung einer hydrophoben Natur an eine Oberfläche, wobei eine Schicht dieses Copolymeres auf diese Oberfläche aufgebracht wird.

7. Verwendung eines Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei dieses Copolymer aus

- Ethylen und
- Acrylaten der Formel (II), in welcher
- R für Wasserstoff steht und
- n eine Zahl von 4 bis 10 bedeutet,

erhalten wurde.

8. Verwendung eines Copolymers nach einem der Ansprüche 6 und 7, wobei dieses Copolymer aus Acrylaten der Formel (II), in welcher n eine Zahl von 6 bis 8 darstellt, erhalten wurde.
9. Verwendung eines Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei dieses Copolymer 1 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylate enthält.
10. Verwendung eines Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei dieses Copolymer durch Polymerisation in Masse von Monomeren der Formel (I) und fluorierten (Meth)acrylaten der Formel (II) erhalten wurde, wobei
 - ein Monomer der Formel (I) in gasförmigem Zustand zugeführt, dann
 - nach und nach in dem Reaktor auf den Reaktionsdruck von $8 \cdot 10^7$ bis $25 \cdot 10^7$ Pa gebracht wird,
 - in den Strom des Monomeren der Formel (I) am Reaktoreingang ein fluoriertes (Meth)acrylat-Comonomer der Formel II und ein Copolymerisationsinitiator eingeführt werden,
 - die Reaktion bei einer Temperatur von 150°C bis 300°C während 10 sec bis 5 min durchgeführt wird, worauf
 - das Copolymer und die verbliebenen Monomeren entfernt und durch allmähliche Absenkung des Drucks voneinander getrennt werden.

20

25

30

35

40

45

50

55