



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 23 948 T2 2006.08.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 265 937 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 23 948.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/34070

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 993 515.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/046275

(86) PCT-Anmeldetag: 18.12.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 28.06.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.12.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.11.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.08.2006

(51) Int Cl.⁸: C08F 14/18 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

172927 P 21.12.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US

(72) Erfinder:

FARNHAM, Brown, William, Hockessin, US;
WHELAND, Clayton, Robert, Wilmington, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: FLUORO-OLEFINPOLYMERISATION

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verwendung von Halogenwasserstoffen als Kettenüberträger bei der Fluorolefinpolymerisation.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Den Fluorolefinpolymerisationen werden zur Senkung des Molekulargewichts häufig Kettenüberträger zugefügt. Die Anmelder haben gefunden, dass Chlor- und Bromwasserstoff bei den Fluorolefinpolymerisationen hochaktive Kettenüberträger darstellen, wenn diese Polymerisationen in Abwesenheit von Wasser ablaufen, wobei die Endpolymere ein einzigartiges Gleichgewicht von H- und Cl- oder Br-Endgruppen aufweisen. Zuvor lagen vereinzelte Berichte vor, dass Chlor- und/oder Bromwasserstoff als Kettenüberträger, primär unter Koordinationspolymerisationsbedingungen (Ziegler) anstelle unter den hier berichteten Radikalketten-Polymerisationsbedingungen oder bei der Polymerisation von Styrolen verwendet wurden.

[0003] US-Patent Nr. 3472829 offenbart ein Ziegler-katalysiertes Verfahren zur Polymerisation von Kohlenwasserstoff- α -Olefinen, wie zum Beispiel Ethylen und Propylen. Chlorwasserstoff ist in einer Auflistung möglicher Kettenüberträger eingeschlossen.

[0004] US-Patent Nr. 3974237 offenbart ein Ziegler-katalysiertes Verfahren zur Copolymerisation von gasförmigen Kohlenwasserstoff- α -Olefinen, wie zum Beispiel Ethylen und Propylen, zur Bildung eines olefinischen Blockcopolymers. Chlorwasserstoff ist in einer Auflistung möglicher Kettenüberträger eingeschlossen.

[0005] US-Patent Nr. 3755246 offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylfluorid in der wässrigen Phase in Anwesenheit von mindestens einer Iod-enthaltenden Verbindung. Die Verwendung von Iodwasserstoffsäure wird offenbart.

[0006] US-Patent Nr. 4076699 offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Styrolen und substituierten Styrolen und schließt Chlorwasserstoff in einer Auflistung von möglichen Kettenüberträgern ein.

[0007] US-Patent Nr. 5455319 offenbart die Verwendung von Iod-enthaltenden Kettenüberträgern, worin das Iod an ein primäres Kohlenstoffatom gebunden ist, bei der Polymerisation eines Vinylhalogenids, wie zum Beispiel Vinylchlorid, insbesondere unter Polymerisationsbedingungen für wässrige Emulsionen.

[0008] R. N. Hazeldine et al., J. Chem. Soc. 3747 (1954) beschreiben die photoinitierte Reaktion von Bromwasserstoff mit Tetrafluorethylen, um $\text{Br}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ zu ergeben, wobei das Produkt in Ausbeuten (bezogen auf HBr) von 66% für $n = 1$, 12% für $n = 2$ und 0,5% für $n = 3$ erhalten wurde. Auf ähnliche Weise ergab die photoinitierte Reaktion von HBr mit 1-Chlor-1,2,2-trifluorethylen eine 85%ige Ausbeute von 1-Brom-2-chlor-1,1,2-trifluorethan, 4% 1-Brom-2,4-dichlor-1,1,2,3,3,4-hexafluorbutan und 0,5% 1-Brom-2,4,6-trichlor-1,1,2,3,3,4,5,5,6-nonofluorhexan.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein nicht wässriges Verfahren zur Herstellung von Polymeren, Copolymeren, Oligomeren und Telomeren aus einem oder mehr Vinylmonomer(en), worin mindestens eines der Vinylmonomere teilweise oder vollständig fluoriert ist, umfassend die folgenden Schritte: a) Kontaktieren des Vinylmonomers mit einem HX-Kettenüberträger, worin X für Cl oder Br steht, um eine nicht wässrige Polymerisationsreaktionsmasse zu bilden; b) simultan oder anschließend weiteres Kontaktieren der Polymerisationsreaktionsmasse mit einem Fluorolefin-Polymerisationsinitiator; und c) Reagieren des Vinylmonomers, um das Polymer, Copolymer, Oligomer oder Telomer zu ergeben.

[0010] Gegenstand dieser Erfindung sind weiter die Produkte des Verfahrens.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein nicht wässriges Verfahren zur Herstellung von Polymeren, Copolymeren, Oligomeren und Telomeren aus einem oder mehr Vinylmonomer(en), worin mindestens eines der Vinylmonomere teilweise oder vollständig fluoriert ist, umfassend die folgenden Schritte: a) Kontaktieren des Vinylmonomers mit einem HX-Kettenüberträger, worin X für Cl oder Br steht, um eine nicht wässrige Polymerisationsreaktionsmasse zu bilden; b) simultan oder anschließend weiteres Kontaktieren der Polymerisationsreaktionsmasse mit einem Fluorolefin-Polymerisationsinitiator; und e) Reagieren des Vinylmonomers, um das Polymer, Copolymer, Oligomer oder Telomer zu ergeben.

[0012] Die erfindungsgemäß nützlichen Vinylmonomere stellen die perfluorierten und teilweise fluorierten Monomere dar, die der radikalischen Homopolymerisation und Copolymerisation unterzogen werden. Beispiele schließen folgende ein: Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorisobutylén [$(\text{CF}_3)_2\text{C=CH}_2$], Vinylidenfluorid (VF_2), Vinylfluorid, Perfluoralkylvinylether, einschließlich Perfluormethyl-

vinylether (PMVE), Perfluorethylvinylether und Perfluorpropylvinylether (PPVE), 4,5-Difluor-2,2-bis-(trifluormethyl)-1,3-dioxol (PDD), Perflour-(2-methylen-4-methyl-1,3-dioxolan) (PMD) und $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$, worin X = - CH_2OH (EVEOH), - $\text{CH}_2\text{OPOO}_3\text{H}_2$ (EVEOPO₃H₂) oder -SO₂F (PSEPVE) darstellt. Dieses letztere Sulfonyl-fluorid-tragende Olefin stellt einen bevorzugten Fall des allgemeiner angegebenen Monomers $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFR})_a\text{OCF}_2(\text{CFR}')_b\text{SO}_2\text{F}$ dar, worin R und R' unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus F, Cl und einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatom(en), a für 0, 1 oder 2 steht und b für 0 bis 6 steht.

[0013] Maleinsäureanhydrid kann in Anwesenheit eines Fluor-enthaltenden Monomers als ein Comonomer verwendet werden.

[0014] Im erfindungsgemäßen Verfahren nützliche Kettenüberträger schließen Halogenwasserstoffe: HCl und HBr, ein. HCl stellt den bevorzugten Kettenüberträger dar.

[0015] Die Menge des verwendeten HX-Kettenüberträgers kann von 0,0001 bis 50 Gew.-% bezogen auf die geladenen Gesamtmonomere betragen. Ein Kettenüberträger in der Menge von 0,001 bis 30 Gew.-% Monomere ist bevorzugt. Am bevorzugtesten ist eine Menge von 0,002 bis 20 Gew.-% Monomere. Wie dem Fachmann bekannt ist, kann die Menge des Kettenüberträgers zum Erhalt des Produkts mit dem gewünschten Molekulargewicht angeglichen werden.

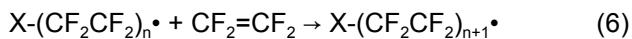
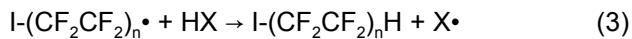
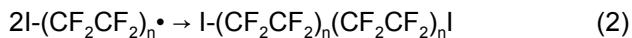
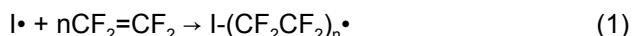
[0016] Die Reaktion kann in einem puren Monomer, d. h. einem Monomer, das den HX-Kettenüberträger und den Polymerisationsinitiator enthält – das als eine Lösung in einem nicht reaktiven Lösungsmittel geliefert werden kann – durchgeführt werden. Zur Leichtigkeit des Vorgangs kann das Verfahren in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, wie zum Beispiel in superkritischem oder flüssigem Kohlendioxid, Fluorkohlenstoffen, wie zum Beispiel CCl₂FCF₂Cl oder Fluorkohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel CF₃CFHCFHCF₂CF₃, durchgeführt werden. Am bevorzugtesten ist die Verwendung von superkritischem oder flüssigem Kohlendioxid.

[0017] Temperaturen im Bereich von -20°C bis 300°C können eingesetzt werden. Ein bevorzugter Temperaturbereich beträgt von 0 bis 200°C. Am bevorzugtesten ist ein Temperaturbereich von 10 bis 50°C.

[0018] Bei den eingesetzten Polymerisationsinitiatoren handelt es sich um die, die in der Regel für Fluorolefinpolymerisationen verwendet werden, die bei Anwesenheit von Halogenwasserstoffen stabil sind. Bevorzugte Initiatoren stellen perfluorierte Diacylper-

oxide, NF₃ und Hexafluorpropylenoxid-Dimerperoxid (HFPO-Dimerperoxid), [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)C=OO]₂ dar. HFPO-Dimerperoxid stellt den bevorzugtesten Initiator dar.

[0019] Gegenstand dieser Erfindung sind weiter die Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens, teilweise oder vollkommen fluorierte Polymere und Oligomere, als Substanzzusammensetzungen. Diese Produkte werden mittels radikalischer Reaktionen des nachstehend gezeigten Typs (unter Verwendung von TFE als das Monomer) gebildet, worin X• ein Halogenradikal, wie zum Beispiel Brom- oder Chlorradikale darstellt, und worin I• ein Initiationsradikal, wie zum Beispiel CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)• aus HFPO-Dimerperoxid darstellt.



[0020] Je höher die Konzentration von HX, um so wahrscheinlicher ist es, dass die Reaktionen (4), (5) und (6) wiederholt zyklieren, wobei das Produkt der Gleichung (5) die ausgeprägtestete Spezies im Reaktionsgemisch wird und die Zahlen von H- und X-Enden sich der Gleichheit annähern. Je niedriger die HX-Konzentration, um so größer ist das Ausmaß, bei dem die Enden durch den Initiationsschritt, Gleichung (1), und die Terminierungsreaktionen, Gleichungen (2) und (7), bestimmt werden, wobei folglich die Fraktion sich von Initiator-ableitenden Enden erhöht, die Fraktion von H-Enden gesenkt und das Verhältnis von X-Enden zu Wasserstoffenden erhöht werden.

[0021] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stellen folglich teilweise oder vollkommen fluo-

rierte Polymere und Oligomere der Struktur X-(Monomer)_n-H dar. Die Polymerketten weisen durchschnittlich 0,6 bis 1,0 H-Endgruppen und 0,6 bis 1,0 X-Endgruppen auf, worin X Chlor und/oder Brom darstellt. Die Ketten weisen durchschnittlich bevorzugter 0,9 bis 1,0 H-Endgruppen und 0,9 bis 1,0 X-Endgruppen auf. Die Ketten weisen durchschnittlich am bevorzugtesten 0,95 bis 1,0 H-Endgruppen und 0,95 bis 1,0 X-Endgruppen auf. Der Rest jedweder Nicht-H- oder Nicht-X-Enden stellt vom Initiator hergeleitete Enden und jedwede sich aus der Kettenübertragung/radikalischen Abstraktion mit anderen Komponenten im Reaktionsgemisch herleitende Enden dar. Insgesamt sind zwei Endgruppen pro Kette vorhanden, die aus der Summe der H-Enden, der X-Enden, sich vom Initiator herleitenden Enden und jedweden sich aus Kettenübertragung/radikalischer Abstraktion mit anderen Komponenten im Reaktionsgemisch herleitenden Enden bestehen.

[0022] Eine alternative Darstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stellt X_{1-y}Y_y(Monomer)_n-H_{1-z}Y_z dar, worin Y die Nicht-X- und Nicht-H-Endgruppen darstellt, worin Y aus Initiator und jedweden Enden, die sich aus der Kettenübertragung/radikalischen Abstraktion mit anderen Komponenten im Reaktionsgemisch herleitenden Enden aufbauen und die Werte von y und z unabhängig zwischen 0 und 0,4, bevorzugt zwischen 0 und 0,1 und am bevorzugtesten zwischen 0 und 0,05 liegen.

[0023] Für Zwecke der vorstehenden Besprechung werden Polymerprodukte hinsichtlich linearer Polymere besprochen. Wie dem Fachmann bekannt ist, können aufgrund der Anwesenheit kleiner Mengen von Verunreinigungen oder Verzweigungsbildenden Reaktionen verzweigte Polymere gebildet werden. Es ist beabsichtigt, dass Zusammensetzungen, die sehr kleine Mengen verzweigter Polymere bilden, in den erfindungsgemäßen Rahmen fallen.

[0024] In der Formel X-(Monomer)_n-H schließen bevorzugte Monomere folgende ein: Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorisobutylethen ((CF₃)₂C=CH₂), Vinylidenfluorid (VF₂), Vinylfluorid, Perfluoralkylvinylether, einschließlich Perfluormethylvinylether (PMVE), Perfluorethylvinylether und Perfluorpropylvinylether (PPVE), 4,5-Difluor-2,2-bis-(trifluormethyl)-1,3-dioxol (PDD), Perfluor-(2-methylen-4-methyl-1,3-dioxolan) (PMD), CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂X, worin X = CH₂OH (EVEOH), -CH₂OPO₃H₂ (EVEOPO₃H₂) oder -SO₂F (PSEPVE) darstellen, CF₂=CF(OCF₂CFR)_aO(CF₂)_b(CFR')_cSO₂F, worin R und R' unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus F, Cl und einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatom(en), a für 0, 1 oder 2 steht, b für 0 bis 6 steht und c für 0 oder 1 steht; und – als ein Comonomer mit einem oder mehr

fluorierten Monomer(en) – Maleinsäureanhydrid.

[0025] Erfindungsgemäße Copolymeren, die in der Seitengruppe Sulfonylfluorid-Gruppen tragen, können durch Modifikation bekannter Hydrolyseverfahren in Ionomere umgewandelt werden. Das Gegenion der hydrolysierten Sulfonylchloridgruppe kann, wie im Stand der Technik bekannt, weitgehend variiert und kann aus Alkalimetallen, wie zum Beispiel Natrium oder Lithium, ausgewählt werden.

[0026] In der Formel X-(Monomer)_n-H können Werte von n im Bereich von ca. 5 bis 20 000, bevorzugt 20 bis 1000, am bevorzugtesten 25 bis 100 liegen.

[0027] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind als Gleitmittel und als synthetische Präkursors für Tenside, Makromonomere und Polyeleklyte nützlich.

BEISPIELE

[0028] In den folgenden Beispielen wurden Polymerzusammensetzungen mittels IR-, NMR- oder Verbrennungsanalyse bestimmt. Der mittels Verbrennungsanalyse bestimmte Fluorgehalt wird zunehmend mit zunehmendem Fluorierungsgrad ungenau und wird hier für im Wesentlichen perfluorierte Polymere nicht berichtet.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

TFE/PPVE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID IN ABWESENHEIT EINES KETTENÜBERTRÄGERS, UM POLYMER MIT HOHEM MG ZU ERGEBEN

[0029] Ein 400 ml fassender auf <-20°C vorgekühlter Edelstahlautoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HF-PO-Dimerperoxid in CF₃CF₂CF₂OCFHCF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, 5 g Perfluorpropylvinylether und 150 g Kohlendioxid beladen. Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile mittels Vakuumpumpe 37 g weißes Pulver. Wenn 2 g in einen auf 372°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden und ein Gewicht von 5 kg aufgebracht wurde, wurde kein Polymer extrudiert. Die Zusammensetzung betrug mittels Infrarot 95,6 Gew.-% TFE und 4,4 Gew.-% Perfluorpropylvinylether.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

TFE/PPVE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT GERINGGRADIGER KETTENÜBERTRAGUNG DURCH CHCl₃

[0030] Ein 400 ml fassender, auf <-20°C vorgekühlter Edelstahlautoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HF-PO-Dimerperoxid in CF₃CF₂CF₂OCFHCF₃-Lösungs-

mittel, 1 ml Chloroform aufgelöst in 5 ml $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$, 50 g TFE, 5 g Perfluorpropylvinylether und 150 g Kohlendioxid beladen. Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile mittels Vakuumpumpe 47 g weißes Pulver. Wenn 2 g in einen auf 372°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden und ein Gewicht von 5 kg aufgebracht wurde, wurde das Polymer bei 0,3 g/min extrudiert. Die Zusammensetzung betrug mittels Infrarot 96,1 Gew.-% TFE und 3,9 Gew.-% Perfluorpropylvinylether.

VERGLEICHSBEISPIEL 3

TFE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID IN ABWESENHEIT VON EINEM KETTENÜBERTRÄGER, UM EIN POLYMER MIT HOHEM MG ZU ERGEBEN

[0031] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Edelstahlautoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -Lösungsmittel, 50 g TFE und 150 g Kohlendioxid beladen. Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile mittels Vakuumpumpe 46 g weißes Pulver. Wenn 2 g in einen auf 372°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden und ein Gewicht von 15 kg aufgebracht wurde, wurde kein Polymer extrudiert. Das Polymer schmolz bei 327°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N_2) und ein Gewichtsverlust von 10% trat bei ca. 520°C (TGA, 10°C/min, N_2) auf.

VERGLEICHSBEISPIEL 4

TFE-POLYMERISATION IN WASSER MIT KEINER SIGNIFIKANTEN KETTENÜBERTRAGUNG DURCH WÄSSRIGES HCl

[0032] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy™-Autoklav wurde mit 0,1 g Ammoniumpersulfat, ca. 0,25 g $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -Tensid in 101 ml Wasser, 5 ml konzentrierter wässriger Salzsäure und 50 g TFE beladen. Der Inhalt des Autoklaven wurde geschüttelt, als der Autoklav ca. 2 Stunden bei 50°C, 70°C, 90°C und schließlich 110°C erhitzt wurde. Die sich ergebenden Feststoffe wurden filtriert und 3x mit H_2O und dann 3x mit Methanol in einem Waring-Mischer gewaschen. Das Trocknen mittels Vakuumpumpe über Nacht ergab 47 g Poly(tetrafluorethylen). Wenn 2 g in einen auf 372°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden und ein Gewicht von 15 kg aufgebracht wurde, wurde kein Polymer extrudiert. Das Polymer schmolz bei 329°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N_2), und es trat bei ca. 540°C (TGA, 10°C, N_2) ein Gewichtsverlust von 10% auf.

VERGLEICHSBEISPIEL 5

TFE-POLYMERISATION BEI ca. 150–200°C MIT RELATIV WENIG KETTENÜBERTRAGUNG IN ABWESENHEIT VON HCl

[0033] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Edelstahtautoklav wurde mit 1 g NF_3 , 25 g TFE und 75 g Kohlendioxid beladen. Das Rohr wurde, während es erhitzt wurde, ca. 2 Stunden bei 100°C, 2 Stunden bei 150°C, 2 Stunden bei 175°C und 2 Stunden bei 200°C geschüttelt. Ein geringgradiger Druckabfall, der das Einsetzen der Polymerisation signalisierte, wurde zuerst bei 155°C beobachtet. Dies ergab ein weißes PTFE-Pulver, das nach fünf Tagen des Trocknens in einem Vakuumofen bei 75°C 23 g wog. Wenn 2 g in einen auf 334°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden und ein Gewicht von 5 kg aufgebracht wurde, wurde bei 0,1 g/min ein opakes weißes Polymer extrudiert. Das Polymer schmolz bei 328°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N_2), und es wurde bei 520°C (TGA, 10°C/min, N_2) ein Gewichtsverlust von 10% beobachtet.

BEISPIEL 1

TFE/PPVE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT VARIATION DER HCl-KETTENÜBERTRÄGERMENGE

A. (TFE + pPVE)/HCl-Verhältnis von 55. Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$ -Lösungsmittel, ca. 1 g HCl-Gas, 50 g TFE, 5 g Perfluorpropylvinylether und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile mittels Vakuumpumpe, 32 g weißes Pulver. Wenn 2 g in einen auf 372°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden, schmolz das Polymer ohne Aufbringen von jedwedem Druck durch. Die Zusammensetzung betrug mittels IR 96,7 Gew.-% TFE und 3,3 Gew.-% Perfluorpropylvinylether. Eine Probe aus TFE/Perfluorpropylvinylether-Copolymer, das unter ähnlichen Bedingungen in Abwesenheit von Chlorwasserstoff hergestellt wurde, extrudierte überhaupt nicht (Vergleichsbeispiel 1).

B. (TFE + PPVE)/HCl-Verhältnis von 550. Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$ -Lösungsmittel, ca. 0,1 g HCl-Gas, 50 g TFE, 5 g Perfluorpropylvinylether und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab, nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile mittels Vakuumpumpe, 44 g weißes Pulver. Wenn 2 g in einen auf 305°C vorerhitzten Schmelzin-

dex-Apparat geladen wurden, schmolz das Polymer bei Aufbringen von einem Gewicht von 5 kg bei 0,04 g/min durch. Die Zusammensetzung betrug mittels IR 96,0 Gew.-% TFE und 4,0 Gew.-% Perfluorpropylvinylether. Eine Probe aus TFE-Perfluorpropylvinylether-Copolymer, das unter ähnlichen Bedingungen in Abwesenheit von Chlorwasserstoff hergestellt wurde, extrudierte selbst bei 372°C überhaupt nicht (Vergleichsbeispiel 1).

BEISPIEL 2

TFE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT VARIATION DER HCl-KETTENÜBERTRÄGERMENGE

A. TFE/HCl-Verhältnis von 50. Ein 400 ml fassender auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen feinen weißen Staub. Nach dem Trocknen über Nacht unter einem Pumpenvakuum wog dieser Staub 49 g. Das Polymer schmolz bei 315°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Anhand der bei 300°C durchgeführten Fluor-NMR wurde Folgendes gefunden: 96,74 Mole TFE (-68, -119 bis -121, -122,4, -128,4 und -138,0 ppm) für jede 1,57 Mole -CF₂Cl-Enden (-68 ppm), 1,56 Mole -CF₂H-Enden (-138 ppm) und 0,13 Mole Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-, ca. -77 bis -83 ppm], wobei sich ein berechnetes Molekulargewicht von 6000 ergibt. Anhand der Verbrennungsanalyse wurden 0,57 Gew.-% Cl versus 0,58 Gew.-% Cl, berechnet für $\text{Cl}_{0,97}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{59,0}(\text{H})_{0,99}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_{0,08}$, gefunden. Wenn 2 g in einen auf 372°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden, begann das Polymer vor dem Aufbringen von jedem Druck als weiße Kugeln durchzuschmelzen. Eine Probe aus PTFE, das unter identischen Bedingungen in Abwesenheit von Chlorwasserstoff hergestellt wurde, extrudierte bei 372°C überhaupt nicht (Vergleichsbeispiel 3).

B. TFE/HCl-Verhältnis von 5. Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,15 M HFPO-Dimerperoxid in $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -Lösungsmittel, 50 g TFE, 10 g Chlorwasserstoff-Gas und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab feuchte Klumpen. Nach dem Trocknen über Nacht unter einem Pumpenvakuum wogen diese Klumpen 35 g. Das Polymer weist eine komplizierte DSK auf, wobei es zuerst bei 287°C (zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂) schmilzt. Anhand der bei 300°C durchgeführten Fluor-NMR wurde Folgendes gefunden: 87,08 Mole TFE (-68,5,

-119 bis -121, -122,6, -128,6, -138,2 und -138,3 ppm) für jede 6,48 Mole -CF₂Cl-Enden (-68,5 ppm), 6,38 Mole -CF₂H-Enden (-138,2 und -138,3 ppm) und 0,05 Mole Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-, ca. -77 bis -83 ppm], wobei sich ein berechnetes Molekulargewicht von 1400 ergibt. Anhand der Verbrennungsanalyse wurden 2,68 Gew.-% Cl versus 2,56 Gew.-% Cl, berechnet für $\text{Cl}_{1,00}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{13,5}(\text{H})_{0,99}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_{0,01}$, gefunden. Eine Probe aus PTFE, das unter identischen Bedingungen in Abwesenheit von Chlorwasserstoff hergestellt wurde, extrudierte bei 372°C überhaupt nicht (Vergleichsbeispiel 3).

BEISPIEL 3

TFE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID, MODERATE HCl-KETTENÜBERTRÄGERMENGE, VARIATION DER INITIATORMENGE

A. Relativ niedrige Initiator-Konzentration. Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 1 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -Lösungsmittel, 4 ml $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen feinen weißen Staub. Nach dem Trocknen über Nacht unter einem Pumpenvakuum wog dieser Staub 21 g. Das Polymer schmolz bei 320°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂), und 10% Gewichtsverlust wurden bei 420°C (TGA, 10°C/min, N₂) beobachtet. Anhand der bei 300°C durchgeführten Fluor-NMR wurde Folgendes gefunden: 98,11 Mole TFE (-67, -115 bis -122, -127 und -137 ppm) für jede 0,94 Mole -CF₂Cl-Enden (-67 ppm), 0,91 Mole -CF₂H-Enden (-137 ppm) und 0,04 Mole Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-, ca. -77 bis -83 ppm], wobei sich ein berechnetes Molekulargewicht von 10 000 ergibt. Wenn 2 g in einen auf 305°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden, schmolz das Polymer bei 1 g/min mit dem Aufbringen eines Gewichts von 2,5 kg durch. Eine Probe aus PTFE, das unter identischen Bedingungen in Abwesenheit von Chlorwasserstoff hergestellt wurde, extrudierte bei 372°C überhaupt nicht (Vergleichsbeispiel 3).

B. Intermediäre Initiator-Konzentration. Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 2,5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -Lösungsmittel, 2,5 ml $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -Lösungsmittel; 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen feinen weißen Staub. Nach dem Trocknen über Nacht unter einem Pumpenvakuum wog die-

ser Staub 31 g. Das Polymer schmolz bei 319°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂) und 10% Gewichtsverlust wurden bei 420°C (TGA, 10°C/min, N₂) beobachtet. Anhand der bei 320°C durchgeföhrten Fluor-NMR wurde Folgendes gefunden: 97,81 Mole TFE (-69, -115 bis -123, -129 und -138 ppm) für jeweils 1,07 Mole von -CF₂Cl-Enden (-69 ppm), 1,05 Mole -CF₂H-Enden (-138 ppm) und 0,07 Mole von Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-, ca. -77 bis -83 ppm], wobei sich ein berechnetes Molekulargewicht von 9000 ergibt. Wenn 2 g in einen auf 305°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen und ein Gewicht von 2,5 kg aufgebracht wurde, schmolz das Polymer für eine genaue Messung mit dem Aufbringen eines Gewichts von 2,5 kg zu schnell durch. Eine Probe aus PTFE, das unter identischen Bedingungen in Abwesenheit von Chlorwasserstoff hergestellt wurde, extrudierte bei 372°C überhaupt nicht (Vergleichsbeispiel 3).

[0034] Beispiel 2A vorstehend erläutert diese gleiche Kettenüberträger-Konzentration mit einer relativ hohen Initiator-Konzentration.

BEISPIEL 4

TFE-POLYMERISATION IN ABWESENHEIT VON LÖSUNGSMITTEL MIT UMFANGREICHER KETTENÜBERTRAGUNG DURCH HCl

[0035] Ein 400 ml fassender, auf <-20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HF-PO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃, 50 g TFE und 10 g Chlorwasserstoff-Gas beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab feuchte Klumpen. Nach 5-tägigem Trocknen unter einem Pumpenvakuum wogen diese Klumpen 27 g. Das Polymer schmolz bei 286°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂) und 10% Gewichtsverlust wurden bei 160°C (TGA, 10°C/min, N₂) beobachtet. Anhand der bei 300°C durchgeföhrten Fluor-NMR wurde Folgendes gefunden: 90,00 Mole TFE (-67,9, -115 bis -121, -122,0, -128,0, -137,7 ppm) für jede 5,04 Mole -CF₂Cl-Enden (-67,9 ppm), 4,91 Mole -CF₂H-Enden (-137,7 ppm) und 0,06 Mole Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-, ca. -77 bis -83 ppm], wobei sich ein berechnetes Molekulargewicht von 1800 ergibt.

BEISPIEL 5

TFE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HCl-KETTENÜBERTRÄGER BEI 145–150°C

[0036] Ein 400 ml fassender Hastelloy-Autoklav wurde mit 1 g Chlorwasserstoff-Gas, 75 g Kohlendioxid, 1 g NF₃-Initiator und 25 g TFE beladen. Der Autoklav wurde ca. 2 Stunden bei 100°C, 2 Stunden bei

150°C, 2 Stunden bei 175°C und 2 Stunden bei 200°C erhitzt. Der Druck erreichte bei 145°C ein Maximum von 1900 psi und nahm dann über die Dauer von ca. 2 Stunden bei 150°C auf 1752 ab. Danach nahm der Druck erneut mit ansteigender Temperatur zu. Hieraus kann man folgern, dass die Polymerisation größtenteils von 145°C bis 150°C auftrat. Nach dem Trocknen über Nacht unter einem Pumpenvakuum wog das weiße Polymerprodukt 20 g. Anhand der bei 320°C durchgeföhrten Fluor-NMR wurde Folgendes gefunden: 93,07 Mole TFE (-68, -115 bis -121, -122, -128 und -138 ppm) für jede 3,46 Mole der -CF₂Cl-Enden (-68 ppm), 3,38 Mole -CF₂H-Enden (-138 ppm) und 0,048 Mole der -F-Enden (-82 ppm) und gegebenenfalls 0,038 Mole der -NF₂-Enden (30 ppm), wobei sich ein berechnetes Molekulargewicht von 2700 ergibt. Wenn 2 g in einen auf 270°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden, schmolz das Polymer vor dem Aufbringen von jedwedem Druck durch. Das Polymer schmolz bei der DSK bei 288°C (zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂) und zeigte bei den TGA-Experimenten (10°C/min, N₂) einen Gewichtsverlust von 10% bei 180°C.

[0037] Eine Probe aus PTFE, das unter vergleichbaren Bedingungen in Abwesenheit von HCl (Vergleichsbeispiel 5) hergestellt wurde, extrudierte bei 334°C bei 0,01 g/min mit einem Gewicht von 5 kg in Schmelzindex-Experimenten, schmolz bei 328°C in DSK-Experimenten und wies in TGA-Experimenten bei einer Temperatur von 520°C einen Gewichtsverlust von 10% auf.

BEISPIEL 6

TFE-POLYMERISATION IN CCl₂FCF₂Cl MIT HCl-KETTENÜBERTRÄGER

[0038] Ein 400 ml fassender, auf <-20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,16 M HF-PO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas, und 150 ml CCl₂FCF₂Cl beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen feinen weißen Staub. Nach dem Trocknen über Nacht unter einem Pumpenvakuum wog dieser Staub 27 g. Anhand der Verbrennungsanalyse wurden 0,21 Gew.-% Cl gefunden. Anhand der DSK wurde ein Schmelzpunkt von 323°C (zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂) gefunden. Wenn 2 g in einen auf 372°C vorerhitzten Schmelzindex-Apparat geladen wurden, schmolz das Polymer vor dem Aufbringen von jedwedem Druck als weiße Kugeln und feine Nadeln durch. Eine in Abwesenheit von Chlorwasserstoff unter identischen Bedingungen hergestellte PTFE-Probe extrudierte bei 372°C überhaupt nicht (Vergleichsbeispiel 3).

BEISPIEL 7

TFE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HBr-KETTENÜBERTRÄGER

[0039] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,17 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1,6 g Bromwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen feinen weißen Staub. Nach 24-stündigem Trocknen in einem Vakuumofen bei 75°C wog dieser Staub 43 g. Das Polymer schmolz bei 328°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Anhand der bei 320°C an der Schmelze durchgeführten Fluor-NMR wurden 99,48 Mole TFE (-62, ca. -97 bis -135 und -136 ppm) für jeweils 0,20 Mole von -CF₂Br-Enden (-62 ppm), 0,18 Mole von -CF₂H-Enden (-136 ppm) und 0,14 Mole von Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-, ca. -78 bis -81 ppm] gefunden, was ein berechnetes Molekulargewicht von 38 000 ergibt. Anhand der Röntgenfluoreszenz wurden 0,102 Gew.-% Br und anhand der Verbrennungsanalyse 0,22 Gew.-% Br versus den von der NMR-Analyse erwarteten 0,16 Gew.-% Br gefunden.

BEISPIEL 8

TFE-POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HBr-KETTENÜBERTRÄGER

[0040] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,17 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 10 g Bromwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab feine weiße Klumpen. Nach 24 Stunden in einem Vakuumofen bei 75°C wog der Feststoff 21 g. Das Polymer schmolz bei 326°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Anhand der bei 320°C durchgeführten Fluor-NMR an der Schmelze wurden 99,10 Mole TFE (-61, ca. -105 bis -135 und -136 ppm) für jeweils 0,30 Mole -CF₂Br-Enden (-61 ppm), 0,30 Mole -CF₂H-Enden (-136 ppm) und 0,30 Mole Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-, ca. -78 bis -81 ppm] gefunden, was ein berechnetes Molekulargewicht von 22 000 ergibt. Anhand der Röntgenfluoreszenz wurden 0,121 Gew.-% Br und anhand der Verbrennungsanalyse 0,21 Gew.-% Br versus den von der NMR-Analyse erwarteten 0,24 Gew.-% Br gefunden.

BEISPIEL 9

TFE/MALEINSÄUREANHYDRID-COPOLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HCl-KETTENÜBERTRÄGER

[0041] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühl-

ter Hastelloy-Autoklav wurde mit 0,5 g Maleinsäureanhydrid, 5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab weiße Klumpen und Staub. Nach dem Trocknen über Nacht bei 85°C unter Vakuum wog das Polymer 14 g. Das Polymer schmolz bei 293°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Anhand der Verbrennungsanalyse wurden 0,24 Gew.-% H und 0,35% Cl versus 0,23 Gew.-% H und 0,35 Gew.-% Cl berechnet für H(C₂F₄)₉₀(C₄H₂O₃)₁₁Cl mit einem Molekulargewicht von ca. 10 000 gefunden.

BEISPIEL 10

TFE/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂OPP₃H₂-CO
POLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT
HCl-KETTENÜBERTRÄGER

[0042] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 g CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂CH₂OPO₃H₂ (EVEOPO₃H₂), 5 ml ca. 0,18 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen weißen Staub. Nach dem Trocknen über Nacht bei 70°C unter Vakuum wog das weiße staubige Polymer 40 g. In DSK-Experimenten wies das Polymer eine Tg bei 160°C auf und schmolz bei 311°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). In TGA-Experimenten unter N₂ bei 10°C/min beginnt der Gewichtsverlust bei ca. 120°C und erreicht bei 400°C 7,5 Gew.%. Anhand der bei 300°C durchgeführten Fluor-NMR wurden 96,16 Mole TFE für jeweils 1,12 Mole -CF₂Cl-Enden, 0,86 Mole -CF₂H-Enden, 0,40 Mole Dimerperoxid-Initiatoren [CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-], und 1,46 Mole CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂OPO₃H₂ gefunden, was eine annähernde Struktur von H_{0,72}[CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-]_{0,34}(CF₂CF₂)₈₁(EVEOPO₃H₂)_{1,2}Cl_{0,94} und ein berechnetes Molekulargewicht von ca. 9000 ergibt. Anhand der Verbrennungsanalyse wurden 0,53 Gew.-% P gefunden, das ca. 1,9 Mol-% des EVEOPO₃H-Monomers entspricht, wenn man eine Struktur von [H(C₂F₄)₁₀₆(C₈F₁₃PO₆H₄)₂Cl voraussetzt. Unter Berücksichtigung, dass die NMR-Probe bei 300°C nach schwarz umschlägt und dass sich 0,53 Gew.-% P den Grenzen des experimentellen Fehlers nähern, stimmen die Ergebnisse der NMR- und Verbrennungsanalyse bemerkenswert gut überein.

BEISPIEL 11

TFE/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F-COPOLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HCl-KETTENÜBERTRÄGER

[0043] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 g CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, 5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht ergab bei Raumtemperatur einen weißen Staub. Nach dem Trocknen über Nacht bei 85°C unter Vakuum wog das weiße staubige Polymer 42 g. Das Polymer schmolz bei 307°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Anhand der Verbrennungsanalyse wurden 0,71 Gew.-% S und 0,41% Cl versus 0,72% S und 0,41% Cl berechnet für H(C₂F₄)₈₀(C₇F₁₄SO₄)₂Cl mit einem Molekulargewicht von 8929 gefunden.

BEISPIEL 12

TFE/VINYLDENFLUORID-COPOLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HCl-KETTENÜBERTRÄGER

A. (TFE + VF2)/HCl-Verhältnis von 114. Ein 400 ml fassender auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,17 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, 64 g Vinylidenfluorid, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen weißen Staub. Nach dem Trocknen über Nacht bei 75°C unter Vakuum wog dieser Staub 50 g. Das Polymer schmolz bei D 137°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Die Verbrennungsanalyse war mit einem Polymer mit einem Molekulargewicht von (ca.) 500 konsistent. Gefunden: 30,34% C, 1,58% H, 1,15% Cl, 67,29 F Berechnet H(TFE)₁₅(VF₂)₂₂Cl 30,18% C, 1,54% H, 1,20% Cl, 67,08% F

B. (TFE + VF2)/HCl-Verhältnis von 11,4. Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter 5 Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,17 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, 64 g Vinylidenfluorid, ca. 10 g Chlorwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab ein weißes Wachs, das nach dem Trocknen über Nacht bei 75°C unter Vakuum 90 g wog. Eine DSK zeigte Schmelzübergänge sowohl bei 80 als auch 234°C (zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Eine 0,1 g wiegende Probe ergab in 5 ml Aceton eine klare, farblose Lösung. Die Verbrennungsanalyse war mit einem Oligomer mit einem Molekulargewicht von ca. 800 konsistent. Gefunden: 29,27% C, 1,54% H, 4,29% Cl, 63,75%

F

Berechnet H(TFE)(VF₂)₆Cl 29,27% C, 1,60% H, 4,32% Cl, 64,81% F

BEISPIEL 13

TFE/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂OH-COPOLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HCl-KETTENÜBERTRÄGER

[0044] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 4,81 g CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂OH aufgelöst in 5 ml CF₃CFHCFHCF₂CF₃, 5 ml ca. 0,16 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, ca. 1 g Chlorwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab weiße Brocken. Nach dem Trocknen für ca. 49 Stunden bei 75°C unter Vakuum wog dieses weiße staubige Polymer 38 g. Das Polymer schmolz bei 307°C (DSK, zweite Erhitzung, 10°C/min, N₂). Die Verbrennungsanalyse war mit einem Polymer mit einem Molekulargewicht von ca. 5700 konsistent.

Gefunden: 23,73% C, 0,43% H und 0,62% Cl

Berechnet H(C₂F₄)₂₉(C₈F₁₃H₃O₃)₇Cl: 24,04% C, 0,39% H und 0,62% Cl

BEISPIEL 14

TFE/VINYLDENFLUORID-COPOLYMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HBr-KETTENÜBERTRÄGER

[0045] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit 5 ml ca. 0,17 M HFPO-Dimerperoxid in CF₃CFHCFHCF₂CF₃-Lösungsmittel, 50 g TFE, 64 g Vinylidenfluorid, ca. 10 g Bromwasserstoff-Gas, und 150 g Kohlendioxid beladen. Das Schütteln über Nacht bei Raumtemperatur ergab einen weißen Feststoff, der nach dem Trocknen für 18 Stunden bei 75°C unter Vakuum 41 g wog. Die Verbrennungsanalyse war mit einem Molekulargewicht von ca. 49 000 konsistent.

Gefunden: 31,94% C, 1,81% H, 0,17% Br, 65,92% F

Berechnet H(TFE)₂₀₀(VF₂)₄₅₀Br 31,93% C, 1,86% H, 0,16% Br, 66,05% F

BEISPIEL 15

VINYLDENFLUORID/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F-COTELOMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT HCl-KETTENÜBERTRÄGER, UM EIN TELOMER MIT NIEDRIGEM MG ZU ERGEBEN

[0046] Ein 400 ml fassender, auf < -20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit PSEPVE (150 g) und 15 ml 0,17 M HFPO-Dimerperoxid beladen. Das Gefäß wurde verschlossen, evakuiert, dann weiter

mit Vinylidenfluorid (64 g), HCl-Gas (1 g) und CO₂ (150 g) beladen und 18 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Exzessiver Druck wurde abgelassen und der viskose Rückstand wurde anhand der ¹⁹F-NMR analysiert. Die Umwandlung von PSEPVE in Copolymer betrug ca. 60%. Das restliche Monomer wurde unter Vakuum (0,5 mm) unter Verwendung von Temperaturen bis zu 90°C zur Bereitstellung von 120 g dickem, fettigem Copolymer entfernt. ¹⁹F-NMR (Aceton-d6): +45,5 (s, SO₂F), -51,0 und -51,35 (m von gleicher Intensität, a = 0,079, den CF₂Cl-Endgruppen zugeordnet), -77,5 bis -80 (m, a = 7,00), -91,0 bis -97,0 (m, a = 3,856), -99,0 und -99,8 (unbedeutendes m, a = 0,107, dem CF₂CH₂Cl zugeordnet), -107,5 bis -116 (Reihe von m, a = 4,842), -121,7 bis -122,8 und -124 bis -127 (m, a = 2,492), -143,9 (m, a = 1,185). Die Integration war mit 24,4 Mol-% PSEPVE konsistent; Endgruppenintegration in Kombination mit der Annahme, dass die Hälfte der Endgruppen Cl darstellen, war mit einem Mn von ca. 6 800 konsistent. ¹H-NMR: 6,30 (überlappendes t von m, J = 52 Hz, a = 1,00, zugeordnet als CF₂H), 4,40 (m, a = 0,444), 4,17 bis 4,00 (m, a = 0,829), 3,65 bis 2,3 (m, a = 57,3), 1,8 (m, a = 0,50, zugeordnet als CF₂CH₃); die Integration von Wasserstoffenden (und unter Voraussetzung einer gleichen Anzahl von Cl-Enden) ist mit einem Mn von 5100 konsistent. Die Verbrennungsanalyse war mit Cl(CF₂CH₂)₁₉(C₇F₁₄SO₄)₆H konsistent, das Mn = 3 930 entspricht. Gefunden: C, 24,39; H, 0,96; F, 59,64; Cl, 0,90. Berechnet: C, 24,45; H, 1,00; F, 58,98; Cl, 0,90. Die TGA zeigte den Beginn eines Gewichtsverlusts bei ca. 160°C.

VERGLEICHSBEISPIEL 6

VINYLIDENFLUORID/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F-COTELOMERISATION IN KOHLENDIOXID MIT KEINEM KETTENÜBERTRÄGER, UM EIN POLYMER MIT HOHEM MG ZU ERGEBEN

[0047] Ein 400 ml fassender, auf <-20°C vorgekühlter Hastelloy-Autoklav wurde mit PSEPVE (150 g) und 15 ml ca. 0,17 M HFPO-Dimerperoxid beladen. Das Gefäß wurde verschlossen, evakuiert, dann weiter mit Vinylidenfluorid (64 g) und CO₂ (150 g) beladen und 18 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Exzessiver Druck wurde abgelassen und der viskose Rückstand wurde anhand der ¹⁹F-NMR (Aceton-d6) analysiert, die etwas restliches Monomer zeigte. Die geschätzte Umwandlung von PSEPVE betrug ca. 60%. Die gesamte Probe wurde mehrere Stunden bei 100°C (0,5 mm) von flüchtigen Bestandteilen befreit. Bei der Probe handelte es sich um einen ziemlich zähen Gummi, der bei Aufbringen von Kraft verformbar war. Im Gegensatz zur Copolymerprobe, die unter Verwendung der HCl-Kettenübertragung hergestellt wurde, floss sie bei Raumtemperatur unter ihrem eigenen Gewicht nicht signifikant.

¹⁹F-NMR (Aceton-d6): +45,5 (s, a = 0,91), -77,5 bis

-79,8 (m, a = 7,00), -91 bis -95,5 (m, a = 4,038), -108 bis -115,9 (m, a = 4,680), -121,8, -122,3 und -122,8 (Reihe von verbreiterten m, a = 1,651), -124 bis -127 (breite m, a = 0,766), -129,5 (s, a = 0,0244, dem internen CF₂ von CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)-Fragment (Endgruppe) zugeordnet, -144 (breites m, CF von PSEPVE-Seitenketten). Die Integration war mit 24,5 Mol-% PSEPVE, im Wesentlichen der gleichen Bulk-Zusammensetzung wie das Produkt von Beispiel 15, konsistent. Die Integration von Endgruppen aus Dimerperoxid-Fragmenten wie vorstehend besprochen, und unter der Annahme, dass alle Enden von diesem Typ sind, ergibt einen Schätzwert des Mn von 106 000 für das Copolymer. Die ¹H-NMR zeigte nur ein breites Signal 3,5–2,7.

BEISPIEL 16

IONOMER-HERSTELLUNG: HERSTELLUNG DER -SO₃Li-FORM DES VF₂/PSEPVE-COPOLYMERS

[0048] Das in Beispiel 15 hergestellte viskose Copolymer (25,0 g, 38,5 Milliäquivalente Sulfonylfluorid) wurde in einen 1 Liter fassenden 3-Halskolben überführt. Methanol (150 ml) und Li₂CO₃ (2,81 g) wurden zugefügt, und das Gemisch wurde zwei Tage gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Methanol wurde unter reduziertem Druck entfernt, um einen glasigen Schaum zu ergeben. Ethylenkarbonat (3,52 g, 40 mmol) und Toluol wurden zugefügt und das Gemisch wurde zur Entfernung von restlichem Methanol erhitzt. Der Kolben wurde in den Trockenkasten zurückgebracht. Das rückständige Toluol wurde ausgegossen, und das Copolymer wurde über Nacht einem hohen Vakuum ausgesetzt. Der sich ergebende Schaum wurde überführt, um 26,0 g zu ergeben. ¹H-NMR (Aceton-d6): Toluol-Rückstand (0,22/H), Ethylenkarbonat bei 4,60 (1,00/H), VF₂-Signal bei 3,65 bis 2,8 (6,19/H); ein Triplet von der Multiplett-Figur, das bei 6,3, J = 55 Hz, einer anderen Kopplung von ca. 4,5 Hz, Zuordnung = -CF₂H beobachtet wurde. ¹⁹F-NMR (Aceton-d6): -50,9 und -51,21 (unbedeutende Singulets, CF₂Cl-Endgruppen, a = 0,0786), -76,5 bis -82 (m, a = 7,00), -91 bis -96 (m, a = 3,805), -98 bis -100 (a = 0,097), zugeordnet zu CF₂CH₂Cl), -107,5 bis -116,5 (m) und -117,2 (überlappende s, kombiniertes a = 4,938) -122 bis -124 und -125 bis -128 (breites, kombiniertes a = 2,524), -145 (m, a = 1,153); berechnete Mol-% von PSEPVE = 24,2%. Das Signal -51 entspricht den -CH₂CF₂Cl-Enden, die Integration ergibt 0,0393/F pro Ende. Mit der weiteren Annahme, dass die Hälfte der Enden Cl darstellt, besteht die durchschnittliche Kette aus ca. 11 PSEPVE- und 34 VF₂-Fragmenten, oder Mn stellt = ca. 7 100 dar. Dies stimmt mit der Bestimmung anhand von ¹H-NMR überein (ca. 7200).

BEISPIEL 17

IONOMER-HERSTELLUNG: HERSTELLUNG DER
-SO₂C(CN)₂Li-FORM DES VF₂/PSEPVE-COPOLY-
MERS

[0049] Das in Beispiel 15 hergestellte viskose Copolymer (30,5 g, 47,0 meq Sulfonylfluorid) wurde einem 3-Halskolben zugefügt und an den Trockenkasten überführt. Es wurde THF (60 ml) zugefügt und die sich ergebende Lösung wurde mit Lithiumhydrid (0,74 g, 93,9 mmol), dann langsam mit Malononitril (3,10 g, 47 mmol) behandelt. Es fand eine Gasentwicklung statt, und die Temperatur stieg langsam auf 45 °C an. Das Gemisch war bis zum Zeitpunkt, an dem die Gasentwicklung abgeschlossen war, tiefrot. Nach zwei Tagen wurde das Gemisch durch Glasfaserpapier im Kasten filtriert, dann mit Ethylencarbonat (47 mmol, 4,15 g) behandelt und unter Vakuum verdampft. Der sich ergebende Schaum wurde mit Toluol (100 ml) behandelt und mit einem Spatel gemischt. Das Polymer bekam eine toffee-ähnliche Konsistenz. Das Toluol wurde ausgegossen, und das Polymer wurde wieder mit Toluol gewaschen. Die rückständigen flüchtigen Stoffe wurden zum Erhalt eines Schaums unter Vakuum entfernt. ¹H-NMR (Aceton-d6): wies eine Toluol-Spur auf (0,51/H), 6,30 (t, CF₂H-Enden, a = 0,612), 4,60 (s, Ethylencarbonat-Signal, 4,51/H), 3,65 und 1,78 (THF-Multiplets, 3,12/H), 3,5–2,4 (VF₂-Signal, 16,62/H). Vorausgesetzt, dass die Hälfte der Endgruppen H darstellt, zeigt die Integration an, dass die durchschnittliche Kette 27 VF₂-Gruppen und (von ¹⁹F-NMR) 9,1 PSEPVE-Segmente mit einem berechneten Mn von 5 800 enthält.

Patentansprüche

1. Nicht wässriges Verfahren zur Herstellung von Polymeren, Copolymeren, Oligomeren und Telomeren von einem oder mehr Vinylmonomer(en), worin mindestens eines der Vinylmonomeren teilweise oder vollständig fluoriert ist, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Kontaktieren des Vinylmonomers mit einem HX-Kettenüberträger, worin X für Cl oder Br steht, um eine nicht wässrige Polymerisationsreaktionsmasse zu bilden;
- b) simultan oder anschließend weiteres Kontaktieren der Polymerisationsreaktionsmasse mit einem Fluorolefin-Polymerisationsinitiator; und
- c) Reagieren des Vinylmonomers, um das Polymer, Copolymer, Oligomer oder Telomer zu ergeben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das in einem Reaktionsgemisch, umfassend flüssiges oder superkritisches Kohlendioxid, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, das in einem Reaktionsgemisch, umfassend Fluorkohlenstoffe oder

Fluorkohlenwasserstoffe, durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Fluorkohlenstoff CCl₂FCF₂Cl darstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Fluorkohlenwasserstoff CF₃CFHCFHCF₂CF₃ darstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, das in einem Reaktionsgemisch, umfassend reine(s) Vinylmonomer oder -monomere, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Vinylmonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Tetrafluoroethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorisobutylen ((CF₃)₂C=CH₂), Vinylidenfluorid (VF₂), Vinylfluorid, Perfluoralkylvinylether, Perfluormethylvinylether (PMVE), Perfluorethylvinylether und Perfluorpropylvinylether (PPVE), 4,5-Difluor-2,2-bis-(trifluormethyl)-1,3-dioxol (PDD), Perfluor-(2-methylen-4-methyl-1,3-dioxolan) (PMD), CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂X, worin X = -CH₂OH(EVEOH), -CH₂OPO₃H₂(EVEOPO₃H₂) oder -SO₂F(PSEPVE) darstellt, CF₂=CF(OCF₂CFR)₈O(CF₂)_b(CFR')_cSO₂F, worin R und R' unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus F, Cl und einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatom(en), a für 0, 1 oder 2 steht, b für 0 bis 6 steht und c für 0 oder 1 steht; und, als ein Comonomer mit einem oder mehr fluorierten Monomer(en), Maleinsäureanhydrid.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Menge des Kettenüberträgers von 0,0001 bis 50 Gew.-% bezogen auf die geladenen Gesamtmonomere beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Menge des Kettenüberträgers von 0,001 bis 30 Gew.-% bezogen auf die geladenen Gesamtmonomere beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Menge des Kettenüberträgers von 0,002 bis 20 Gew.-% bezogen auf die geladenen Gesamtmonomere beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, das bei einer Temperatur von –20°C bis 300°C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, das bei einer Temperatur von 0 bis 200°C durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, das bei einer Temperatur von 10 bis 50°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Polymerisationsinitiator aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus perfluorierten Diacylperoxiden, NF₃ und Hexafluorpropylenoxid (HFPO)-Dimerperoxid.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin der Poly-

merisationsinitiator Hexafluorpropylenoxid (HF-PO)-Dimerperoxid darstellt.

16. Zusammensetzungen der Struktur $X_{1-y}Y_y(\text{Monomer})_n-H_{1-z}Y_z$, worin X für Cl oder Br steht, worin Y jedwede Nicht-X- und Nicht-H-Endgruppe darstellt, worin Y aus Initiator und jedweden Enden, die sich aus Kettenübertragung/radikalischer Abstraktion mit anderen Komponenten im Reaktionsgemisch aufbauen, und die Werte von y und z unabhängig zwischen 0 und 0,4 liegen und worin n = 5 bis 20 000 darstellt und worin Monomer als ein oder mehr Vinylmonomer(e), worin mindestens eines teilweise fluoriert ist, definiert ist; und worin die durchschnittliche Menge von H- und X-Endgruppen pro Kette 0,6 bis 1,0 H-Endgruppen und 0,6 bis 1,0 X-Endgruppen beträgt.

17. Zusammensetzungen nach Anspruch 16, worin die Werte von y und z zwischen 0 und 0,1 liegen.

18. Zusammensetzungen nach Anspruch 17, worin die Werte von y und z zwischen 0 und 0,05 liegen.

19. Zusammensetzungen nach Anspruch 17 von der Struktur $X(\text{Monomer})_n-H$. 20 Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin das Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorisobutylen ($(\text{CF}_3)_2\text{C=CH}_2$), Vinylidenfluorid (VF_2), Vinylfluorid, Perfluoralkylvinylether, Perfluormethylvinylether (PMVE), Perfluorethylvinylether und Perfluorpropylvinylether (PPVE), 4,5-Difluor-2,2-bis-(trifluormethyl)-1,3-dioxol (PDD), Perfluor-(2-methylen-4-methyl-1,3-dioxolan) (PMD), $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$, worin X = $-\text{CH}_2\text{OH}$ (EVEOH), $-\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$ (EVEOPO₃H₂) oder $-\text{SO}_2\text{F}$ (PSEPVE) darstellt, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFR})_a(\text{CF}_2)_b(\text{CFR}')_c\text{SO}_2\text{F}$, worin R und R' unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus F, Cl und einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatom(en), a für 0, 1 oder 2 steht, b für 0 bis 6 steht und c für 0 oder 1 steht; und, als ein Comonomer mit einem oder mehr fluorierten Monomeren, Maleinsäureanhydrid.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin das Monomer $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFR})_a\text{O}(\text{CF}_2)_b(\text{CFR}')_c\text{SO}_2\text{F}$ darstellt und worin R und R' unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus F, Cl und einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatom(en), a für 0, 1 oder 2 steht und b für 0 bis 6 steht und c für 0 oder 1 steht.

21. Ionomere, die aus den Zusammensetzungen nach Anspruch 21 durch Hydrolyse der SO₂F-Gruppe hergestellt sind.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, worin das Monomer $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ darstellt, worin X für -SO₂F steht, und worin R für CF₃ steht, a für 1 steht und b für 2 steht und c für 0 steht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen