(19) **RU** (11) **2 055 081** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 F 14/26**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5001028/05, 11.07.1991

(30) Приоритет: 13.07.1990 DE P 4022405.8

(46) Дата публикации: 27.02.1996

(56) Ссылки: Патент США N 2394293, кл. 261-84, опублик. 1946.

(71) Заявитель:
Хехст АГ (DE)

(72) Изобретатель: Бернд Феликс[DE], Гернот Лер[DE], Виллибальд Хофмайстер[AT], Рольф Хенгель[DE]

(73) Патентообладатель:
Хехст АГ (DE)

(54) СПОСОБ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

(57) Реферат:

Использование: при получении гранулированного, не перерабатываемого из расплава полимера тетрафторэтилена. Сущность изобретения суспензионная полимеризация тетрафторэтилена в водной фазе в присутствии радикалобразующих инициаторов нагнетанием смеси тетрафторэтилена и инертного газа под давлением 5 - 30 бар в реакторе, наполненной водой, причем концентрацию тетрафторэтилена в смеси с инертным газом поддерживают в ходе полимеризации равной 30 - 70 мол.% путем подпитки тетрафторэтилена. 4 з. п. ф-лы, 2 табл.

RU 2055081 C1

RU 2055081 C1

(19) **RU** (11) **2 055 081** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 F 14/26**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5001028/05, 11.07.1991

(30) Priority: 13.07.1990 DE P 4022405.8

(46) Date of publication: 27.02.1996

(71) Applicant:
Khekhst AG (DE)

(72) Inventor: **Bernd Feliks[DE], Gernot Ler[DE], Villibal'd Khofmajster[AT], Rol'f Khengel'[DE]**

(73) Proprietor:
Khekhst AG (DE)

(54) METHOD FOR SUSPENSION POLYMERIZATION OF TETRAFLUORETHYLENE

(57) Abstract:

FIELD: production of polymer compounds. SUBSTANCE: suspension polymerization of tetrafluorethylene is carried out in aqueous phase in the presence of initiators. The process takes place by supplying mixture of tetrafluorethylene and inert gas into reactor being filled with water, said process is carried out under the pressure 5-30 bar. During polymerization concentration of tetrafluorethylene is maintained within 30-70 mol %. EFFECT: improves efficiency of method. 5 cl, 2 tbl

RU 2055081 C1

RU 2055081 C1

Изобретение касается способа суспензионной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) и 0-0,06 мол. перфтор-(пропилвинилового) простого эфира в водной фазе в присутствии радикалобразующих инициаторов.
Изобретение может быть использовано для получения гранулированного, не перерабатываемого из расплава полимера ТФЭ.

Суспензионная полимеризация ТФЭ в водной фазе давно известна. Она происходит в присутствии растворимых в воде инициаторов таких, как, например, щелочные персульфаты или персульфаты аммония, перкарбонаты, перфосфаты или перборатьі, или растворимых в воде редокс-инициаторов. Затем обычно при полимеризации добавляются буферы или осадители. Воздух в остающейся газокамере реактора тщательно удаляется и подается ТФЭ, причем полимеризационное давление может быть между 4 и 30 барами. После начала полимеризации газообразный ТФЭ подается обычно при соблюдении постоянным полимеризационного давления в соответствии с образующимся количеством полимера.

Полученные таким образом с помощью суспензионной полимеризации ТФЭ полимеризаторы называются обычно гранулированным ПТФЭ. Они содержат сомономеры лишь в виде так называемых модификаторов, это значит в таком небольшом количестве, что ТФЭ-полимеризат сохраняет характеристику гомополимеризата ПТФЭ, неперерабатываемого из расплава.

Гранулированный ПТФЭ отличается принципиальным образом от другого вида ТПФЭ-порошков, так называемых пылевидных порошков, которые получаются с помощью полимеризации в присутствии фторированных эмульгаторов в виде водных коллоидальных дисперсий и их последующей коагуляции, своей зернистой структурой, величиной удельной поверхности, своей порошкообразностью, перерабатываемостью и своими возможностями применения.

Изобретение относится к получению гранулированного ПТФЭ. Известно, что суспензионные полимеризаты ТФЭ, полученные обычными способами непосредственно из полимеризационного реактора, образуются в форме волокнистых, неравномерных и для большинства целей переработки слишком грубых частичек. Такие необработанные порошки полимеризата могут дальше перерабатываться с самыми большими сложностями из-за их плохой сыпучести, низкой насыпной массы и слишком большого среднего диаметра частичек, который, как правило, равен более 1500 мкм. Чаще всего такие необработанные полимеризаты подвергаются размолу до средних диаметров частичек менее 200 мкм, благодаря чему улучшаются также механические и электрические свойства таким образом полученных формованных тел.

В частности, там, где для распространенных методов дальнейшей переработки гранулированного ПТФЭ согласно так называемой технологии спекания под давлением или согласно R_{AM}-экструзии используются автоматические дозировочные установки, как это общепринято, непрерывная дозировка с необработанным полимеризатом-порошком невозможна. Плохая сыпучесть приводит к частым закупоркам в потоке материала дозировки, а слишком низкая насыпная масса препятствует достаточному использованию производственных мощностей установки, так как на один рабочий такт поступает слишком мало материала. Слишком грубое зерно обуславливает слишком большую пористость и отсутствие гладкости поверхности сформованных из них предметов.

Задачей изобретения является разработка способа полимеризации с получением необработанного полимеризата с улучшенной зернистой структурой.

Эта задача решается благодаря способу, охарактеризованному выше, который отличается тем, что общее давление нагнетания смеси составляет 5-30 бар, а концентрация ТФЭ в этой смеси составляет 30-70 мас. причем указанная концентрация поддерживается с помощью подачи соответствующего количества ТФЭ во время полимеризации.

Суспензионная полимеризация согласно соответствующему изобретению способу проводится в водной фазе при перемешивании и обычных условиях, могут применяться известные инициаторы, образующие радикалы и растворимые в воде, в частности щелочные персульфаты и персульфаты аммония, перкарбонаты, затем растворимые в воде перекиси, ацилперекиси или алкалиперманганаты. Также могут применяться редокс-системы с одним из вышеназванных перекисных соединений, в частности персульфатом, в качестве окисляемых компонентов и с одним из восстанавливаемых компонентов, как бисульфат, гидрезин, дитионит, или с растворимым в воде выделяющим диимин азотным соединением, как, например, азодиугольная кислота и ее соли или амид азодиугольной кислоты. Полимеризация может проходить как в слабо-кислой, так и в слабо-щелочной среде. При использовании перманганатов применяется преимущественно кислая среда, при всех остальных инициаторах преимущественно щелочная среда. Полимеризация может проводиться при необходимости в присутствии небольших количеств буферных веществ, как, в частности, солей аммония, например карбоната аммония и оксалата аммония.

Полимеризация ТФЭ осуществляется как чистая гомополимеризация или добавляется незначительное количество модифицирующего сомономера перфтор-(пропилвинилового) простого эфира, а именно 0-0,6 моль. относительно ТФЭ в газовой камере. Встроенное при этом в полимеризат количество модифицирующего сомономера определено настолько незначительным, что характеристика ПТФЭ, а именно неперерабатываемость из расплава, сохраняется.

Суспензионную полимеризацию проводят при температуре преимущественно 10-90°C, причем эта температура поддерживается во время протекания по- лимеризации в основном постоянной. Полимеризация согласно соответствующему изобретению способу проводится в присутствии инертного

RU 2055081 C1

RU 2055081 C1

газа. При этом общее давление, которое создается при нагнетании ТФЭ и инертного газа перед началом полимеризации, должно составлять предпочтительно 5-30 бар, причем нагнетается смесь, в которой концентрация ТФЭ составляет 30-70 моль. преимущественно 30-65 моль. общей смеси. Как обычно реактор, наполненный водной средой, которая содержит ингредиенты полимеризации, заранее тщательно освобождается от воздуха или кислорода с помощью многоразового и попеременного откачивания и промывания азотом. После того, как полимеризация началась, подают ТФЭ, а именно в таком количестве, что поддерживается концентрация ТФЭ относительно газовой смеси в названном диапазоне 30-70 моль. преимущественно 30-65 моль. В предпочтительной форме выполнения способа подается ТФЭ в основном в количестве, соответствующем расходу, при образовании полимеризата, причем общее давление повышается в соответствии с уменьшением свободной газовой камеры в реакторе, но остается внутри указанных границ и концентрация ТФЭ в основном остается постоянной. В другом предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа подача ТФЭ регулируется так, что общее давление в течение всей полимеризации остается постоянным, а концентрация ТФЭ за это время уменьшается, но остается внутри приведенных выше границ. Инертными газами в рамках соответствующего изобретению способа являются все газообразные элементы или соединения, которые являются инертными относительно ТФЭ, при необходимости также относительно присутствующих модифицирующих сомономеров, и относительно ингредиентов полимеризационной среды и которые не участвуют в полимеризации. В основном это инертные газы, как гелий, аргон, криптон или неон, углекислый газ или соединения перфтористого углерода, как перфторметан или этан, в частности, азот.

Примечательно то, что по способу-прототипу полимеризация ТФЭ осуществляется при добавлении инертных газов. Описанная суспензионная полимеризация ТФЭ в водной фазе должна проводиться при чрезмерно высоких давлениях. Давления вплоть до 35,2 бар (500 фунтов/кв.дюйм) указаны как еще эффективные, однако примененные в действительности давления находятся значительно выше, а именно в диапазоне от 70 до 280 бар. При этом следует понимать, что это давление определено как парциальное давление ТФЭ. При необходимости добавленный инертный газ характеризуется исключительно как средство для последующего повышения давления. Добавка инертного газа не имеет критического значения. Названные давления являются при этом начальными давлениями, подача ТФЭ во время полимеризации не предусмотрена.

Об определенной соблюдаемой концентрации ТФЭ и о влиянии образующихся полимеризатов ничего не сказано. Следовательно, было очень неожиданным, что в соответствующем изобретению способе добавка инертного газа в определенной дозировке влияет на зернистую структуру получаемого в ходе полимеризации полимера чрезвычайно благоприятно. Полученный обычным методом суспензионный полимеризат ТФЭ содержит весьма преобладающую долю частичек, которые имеют волокнистую или нитевидную форму или являются зернышками с нитевидными придатками, и такой вид частичек ответственен за плохие транспортные свойства порошка в процессе сушки и размола. При этом создаются помехи в процессе сушки потоку через осушитель и тем самым непрерывной загрузке в газоструйной камере, так что соответствующее установленному качеству размалывание становится очень проблематичным. Следовательно, предварительное проведение этапа мокрого размола при непрерывных процессах переработки является неизбежным.

Полученный согласно соответствующему изобретению способу продукт обнаруживает значительно меньше такого рода нитевидных частичек или придатков и значительно равномерные размеры зерен, и, следовательно, его переработка значительно облегчена. Это ведет к тому, что полимеризат ТФЭ при разгрузке лучше выгружается из реактора, лучше промывается, что можно отказаться совершенно от этапа мокрого размола без появления в процессе сушки и в последующем тонком размоле в газоструйной мельнице помех.

Размалываемость полученного согласно соответствующему изобретению способу полимеризата ТФЭ улучшена значительно. При одинаковых условиях размола при использовании газоструйной мельницы наблюдается у продуктов, полученных согласно соответствующему изобретению способу, уменьшенная доля грубо дисперсных частиц (видно из табл. 2).

При использовании ударно-отражательной мельницы, например циркоплекс-рассевной мельницы фирмы Альпинс, лучшая размалываемость распознается благодаря тому, что при одинаковом потреблении энергии мельницы достигаемая в единицы времени производительность соответствующего установленному качеству продукта для соответствующего изобретению продукта значительно более выше.

Вариант соответствующего изобретению способа, при котором (при уменьшающейся концентрации ТФЭ) сохраняется постоянным общее давление, имеет следующее преимущество: распределение молекулярного веса получаемого полимеризата ТФЭ значительно более широкое, что, как известно, на свойства сформированных из него продуктов оказывает благоприятное влияние.

П р и м е р 1. В эмалированный реактор емкостью 200 л наливают 100 л деионизированной воды с растворенными в ней 6 г оксалата аммония. Реактор освобождают от кислорода с помощью попеременного откачивания и промывания очищенным азотом и устанавливают температуру 15°С. Затем нагнетают последовательно 7 бар азота и 6 бар ТФЭ в соответствии с общим давлением 13 бар. Полимеризация начинается с помощью одноразовой дополнительной дозировки 150 мг $KMnO_4$, растворенного в 100 мл

RU 2055081 C1

RU 2055081 C1

дегазированной воды. ТФЭ постоянно подается в течение полимеризации, а именно таким образом, что концентрация ТФЭ в газовом пространстве реактора, уменьшающемся из-за образующегося полимеризата, существенно не меняется. Это достигается благодаря тому, что повышают количество подачи ТФЭ как регулятора давления постепенно в соответствии с уменьшением газового объема. Уменьшение газового объема рассчитывают из поступившего в реактор и интеграционно измеренного ТФЭ количества и плотности ($\rho \cong 2{,}3$ г/см^3) образованного ПТФЭ. Благодаря этому в течение полимеризации постоянно повышается общее давление, а именно соответственно после образования каждый раз 1 кг ПТФЭ. При этом газовая фаза состоит из 54 моль. N_2 и 46 моль. ТФЭ. Этот состав газовой фазы остается во время полимеризации в основном постоянным. Если поступающее количество доходит до 40 кг, то общее давление приблизительно одно-, двухкратное начального давления. По достижении величины поступившего количества 40 кг полимеризация заканчивается благодаря перекрыванию вентиля ТФЭ и сбросу давления.

Реактор много раз промывается N_2 и таким образом полимеризат дегазируется. Через сито суспензия грубо отделяется от воды. Сырой полимеризат сушится, как и в остальных примерах, при 220°С в конвекционном шкафу.

П р и м е р 2. Реактор загружают, как описано в примере 1, и после откачки и азотной промывки в него подают 7 бар азота и 6 бар ТФЭ. Полимеризация начинается также с подачи 150 мг $KMnO_4$. В отличие от примера 1 здесь поддерживают постоянным общее давление 13 бар с помощью регулируемой подачи ТФЭ в течение общей полимеризации, благодаря чему поддерживается заданное значение давления. По достижении общего поданного количества 40 кг полимеризация заканчивается.

В этом эксперименте газовая фаза состоит в начале полимеризации из 54 мол. N_2 и 46 моль. ТФЭ, в конце полимеризации и из 65 моль. N_2 и 35 моль. ТФЭ.

П р и м е р 3. Способ работы такой же, как в примере 1, но вместо азота используется в качестве инертного газа сверхчистый углекислый газ.

П р и м е р 4. Способ работы такой же, как в примере 2, но вместо азота используется сверхчистый углекислый газ.

П р и м е р 5. Способ работы такой же, как в примере 1, но вместо азота используется аргон в качестве инертного газа.

П р и м е р 6. Способ работы такой же, как в примере 1, но вместо азота используется гелий в качестве инертного газа.

П р и м е р 7 (сравнительный). Реактор загружают, как описано в примере 1, и промывают. После откачивания для удаления промывочного азота нагревают 6 бар ТФЭ, и начинается полимеризация благодаря одноразовой добавки 150 мг перманганата калия. Давление поддерживают постоянным в течение полимеризации по достижении поданного количества 40 кг.

П р и м е р 8 (сравнительный). Эксперимент проводят так, как в примере 2, при соблюдении постоянным общего давления, с той разницей, что к началу полимеризации газовая фаза состоит из 25 моль. N_2 и 75 моль. ТФЭ при общем давлении 8 бар. В конце реакции состав газовой фазы 30 моль. N_2 и 70 моль. ТФЭ.

П р и м е р 9. Реактор емкостью 200 л наполняют 100 л деионизированной воды, в которой растворены 40 г $(NH_4)_2CO_3$, промывают с помощью переменного откачивания и промывания и устанавливают температуру 70°С. Затем дополнительно дозируют 10 г ППВЭ и нагнетают 5,5 бар N_2 и 10 бар ТФЭ. Полимеризация начинается благодаря одноразовой дополнительной дозировке 3 г персульфата аммония, растворенного в 100 мл дегазированной воды. Во время по- лимеризации последовательно после по- дачи каждого 1 кг ПТФЭ дополнительно добавляют ППВЭ, а именно на 1 кг ПТФЭ приблизительно 1,5 г, всего 60 г.

Общее давление в течение общего времени полимеризации удерживается постоянным. По достижении поступившего количества 40 кг полимеризация заканчивается благодаря прекращению подвода ТФЭ и сброса давления.

В начале полимеризации состав газовой фазы 64,5 моль. ТФЭ и 35,5 моль. N_2, в конце полимеризации 57,4 моль. ТФЭ и 42,6 моль. N2.

П р и м е р 10. Как в примере 9 с той разницей, что нагнетаются 8 бар N_2 и 8 бар ТФЭ в начале полимеризации в реактор. Общее давление 16 бар поддерживается здесь в течение полимеризации постоянным и полимеризация заканчивается при поступившем количестве 40 кг. Газовая смесь содержит в начале полимеризации 50 мол. ТФЭ и 50 моль. N_2 в конце полимеризации 40 моль. ТФЭ и 60 моль. N_2.

П р и м е р 11 (сравнительный). Полимеризация проводится, как в примере 9, с той разницей, что не нагнетается азот, полимеризация, следовательно, проводится при постоянном ТФЭ-давлении 10 бар.

П р и м е р 12. Способ работы такой, как в примере 11, однако с той разницей, что полимеризация проводится при постоянном давлении ТФЭ 8 бар.

Сухой необработанный полимеризат подвергают в соответствии с ASTM-предписанием 1457-88 сухому световому анализу. При этом используется расположение сит фирмы Гавер-Боэкер типа Гавер EML 200-89 с комплектом сит в 3000, 2000, 1800, 1400, 1000, 800, 600, 400 и 200 мкм.

Результаты приведенные в табл. 1, получены в соответствии с ASTM-нормой 1457-88 в кумулятивной (интегральной) форме. Из этих результатов можно оценивать влияние распределения размеров зерен самым простым способом с помощью указанного d_{50}-значения. Уменьшение этого значения у полученных соответствующим изобретению способом полимеризатов основывается в основном на значительно пониженной доле положительных частичек в сыром полимеризате.

На распределение размеров зерен и на форму зерен могут влиять в значительной мере особые условия помешивания и

RU 2055081 C1

RU 2055081 C1

шероховатость стенок реактора. Следовательно, все указанные в табл. 1 эксперименты были проведены в одном реакторе и при одинаковых условиях перемешивания.

Сухой необработанный полимеризат затем размалывается без предшествующего мокрого размола через дозировочный бункер через шнековый дозатор в струйной мельнице фирмы Альпине типа 315 AS при одинаковых для всех приведенных здесь примеров и сравнительных примеров условиях размалывания. Условиями размалывания являются комнатная температура, давление при поступлении 5 бар.

Скорость дозирования в примерах 1-8 14,5 кг/ч, в примерах 9-12 8,5 кг/ч. Более низкая скорость дозирования в примерах 9-12 необходима, так как, как известно, модифицированные суспензионные полимеризаты ТФЭ значительно хуже размалываются, чем полимеризаты, полученные без добавки модификаторов. Размалываются соответственно 15 кг сырого полимеризата. Молотый продукт подвергают согласно ASTM-норме мокрому ситовому анализу. При этом используют прибор фирмы Гавер-Боэкер с комплектом сит 100, 75, 50 и 33 мкм.

Результаты этого мокрого просеивания указаны в табл. 2 также в кумулятивной форме. Эта таблица подтверждает, что при увеличении доли < 33 мкм и при уменьшении доли > 50 мкм улучшается размалываемость продуктов соответствующего изобретению способа.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА в водной фазе в присутствии радикалобразующих инициаторов с получением гранулированного, не перерабатываемого из расплава политетрафторэтилена нагнетанием смеси тетрафторэтилена и инертного газа в реактор, наполненный водой, отличающийся тем, что смесь тетрафторэтилена с инертным газом нагнетают под давлением 5 - 30 бар, концентрацию тетрафторэтилена в смеси с инертным газом поддерживают в ходе полимеризации равной 30 - 70 мол.% путем подпитки тетрафторэтилена.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в смесь тетрафторэтилена с инертным газом дополнительно вводят до 0,06 мол.% перфтор-(пропилвинилового) простого эфира.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что в ходе полимеризации тетрафторэтилен подают в количестве, равном его расходу.

4. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что общее давление в основном остается постоянным.

5. Способ по пп. 1 - 4, отличающийся тем, что в качестве инертного газа используют азот.

RU 2055081 C1

RU 2055081 C1

Таблица 1

Интегральное распределение размеров зерен сырого полимеризата

Пример	>3000 МКм	>2000 МКм	>1400 МКм	>1000 МКм	>800 МКм	>600 МКм	>400 МКм	>200 МКм	>50 МКм
1	10,0	15,0	27,0	44,9	63,8	81,8	96,3	100	950
2	4,2	10,0	25,4	45,5	63,3	80,4	96,3	100	950
3	10,9	15,0	25,5	44,1	63,1	82,9	96,7	99,9	940
4	3,7	12,6	31,1	52,2	68,7	85,0	97,8	99,9	1040
5	1,9	7,5	23,8	42,8	62,5	81,1	96,7	100	930
6	3,8	19,0	38,5	54,5	67,5	82,8	97,2	99,9	1110
7	13,6	29,7	47,8	52,9	63,4	80,8	97,4	100	1230
8	11,9	18,2	39,5	70,9	89,4	97,3	99,8	100	1270
9	0	1,2	8,5	31,4	51,2	59,7	80,0	98,9	810
10	0	1,6	6,4	26,0	45,1	54,9	80,5	98,4	720
11	2,1	6,6	15,1	44,9	58,2	63,5	81,5	97,5	910
12	1,7	6,4	16,6	46,7	61,0	66,8	82,6	98,2	960

Таблица 2

Интегральное распределение размеров зерен размолотого продукта

Пример	>100 МКм	>75 МКм	>50 МКм	>33 МКм	>33 МКм
1	0,2	0,4	4,0	18,0	82,0
2	0,5	1,0	5,0	21,0	79,0
3	0	0,2	0,6	1,2	98,8
4	0	0,2	0,8	1,6	98,4
5	0	0	0,5	0,8	99,2
6	0	0	0,1	0,4	99,6
7	1,0	4,5	11,0	36,0	64,0
8	1,0	1,8	9,1	30,3	69,7
9	0	0,5	4,6	14,6	85,4
10	0	0,2	1,3	7,6	92,4
11	0,3	2,2	11,4	28,1	71,9
12	0,2	1,2	7,5	13,1	76,9

RU 2055081 C1

RU 2055081 C1