



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900689055
Data Deposito	02/07/1998
Data Pubblicazione	02/01/2000

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

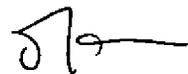
Titolo

PROCESSO DI POLIMERIZZAZIONE DEL TFE

2 LUG. 1998

MI 98 A 15 19

SAMA PATENTS



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Piazzetta Maurilio Bossi, 3

\* \* \* \* \*

L'invenzione si riferisce ad un processo di preparazione di dispersioni acquose di politetrafluoroetilene (PTFE) aventi dimensione dell'ordine 10-50 nanometri, per almeno il 60% in peso delle particelle della dispersione.

Più in particolare l'invenzione riguarda un processo di polimerizzazione radicalica del tetrafluoroetilene (TFE) in emulsione acquosa, in presenza di una fase fluorurata inerte precedentemente miscelata con un tensioattivo fluorurato e con acqua in rapporti tali da dare una microemulsione.

Come ben noto per microemulsione si intende un sistema in cui una fase con terminali neutri è solubilizzata da una soluzione acquosa di tensioattivo per fornire una soluzione monofasica che è stabile a lungo termine ed è ottenuta per semplice mescolamento dei componenti.

Le microemulsioni sono miscele isotropiche stabili di olio, acqua e tensioattivo che si formano spontaneamente a seguito del contatto tra gli ingredienti. Altri componenti, tipo sali o co-tensioattivi (alcoli, ammine, o altri anfifilici) possono essere parte della microemulsione. L'olio e l'acqua risiedono in domini distinti separati da uno strato ricco di tensioattivo. Poichè questi domini sono piccoli le microe-



mulzioni appaiono visivamente trasparenti o traslucide. Le microemulsioni possono mostrare una varietà di microstrutture, dipendenti principalmente dalla loro composizione e dalla temperatura. La caratteristica comune è la presenza di un film o di un interstrato ricco di tensioattivo che si interpone tra domini ricchi in acqua oppure olio. Ci sono tre strutture tra le più comuni. Una è la cosiddetta microemulsione acqua in olio, nella quale l'acqua è contenuta entro domini distinti (droplet) circondati da una fase continua ricca in olio. Una seconda è la microemulsione olio in acqua in cui l'olio è contenuto entro domini distinti circondati da una fase continua ricca in acqua. La terza è una struttura bicontinua nella quale si ha presenza di zone di olio ed acqua tra loro intrecciate, separate l'una dall'altra da strati ricchi in tensioattivo.

La polimerizzazione in presenza di microemulsione è anche essa nota e presenta una serie di vantaggi rispetto alla tradizionale polimerizzazione in emulsione. Le emulsioni sono opache, mentre le microemulsioni sono usualmente trasparenti o traslucide, così da essere più adatte per iniziazione di tipo fotochimico. Inoltre la possibilità di avere un maggior numero di particelle per litro d'acqua permette di aumentare la velocità di polimerizzazione e di incorporare nelle catene polimeriche monomeri poco reattivi, senza drammatiche perdite di resa della reazione.

Nel brevetto U.S. 4.864.006 è previsto che la microemulsione possa essere diluita nel momento in cui viene introdotta nel mezzo di reazione mantenendo le caratteristiche sopra dette di guidare la nucleazione delle particelle di polimero e di determinarne il numero. In questo brevetto non vengono dati esempi di polimerizzazione di PTFE omopolimero; prove effettuate dalla Richiedente (si vedano gli esempi) hanno mostrato che operando nelle condizioni indicate in detto brevetto, nel caso di polimerizzazione di PTFE, non si ottengono dispersioni dell'ordine dei nanometri come sopra definite.

Nel brevetto U.S. 5.523.346 è invece limitata la scelta della fase olio da impiegare per l'ottenimento della microemulsione a monomeri liquidi insaturi polimerizzabili, e non si impiega la tecnica di diluizione della microemulsione nel mezzo di reazione come indicato nel brevetto U.S. 4.864.006. Nel brevetto U.S. 5.616.648 si mostra che per ottenere particelle di fluoropolimero delle dimensioni dei nanometri come quelle della presente invenzione è necessario l'impiego di microemulsioni la cui fase olio è il monomero liquido polimerizzabile TFE. E' ben noto che operare in queste condizioni è estremamente pericoloso data l'esplosività del TFE. Secondo questo brevetto è necessario che il rapporto in peso tra tensioattivo e monomero sia superiore a 1,17 per ottenere le particelle di polimero del diametro dei nanometri come definito in questa invenzione.

Il rivestimento di substrati con polimeri fluorurati è ben noto. Per produrre film uniformi di spessore molto basso (ad esempio inferiore ad  $1 \mu\text{m}$ ) utilizzando solventi fluorurati, è necessario operare attraverso processi dispendiosi e a rischio ambientale non trascurabile. Inoltre con le dispersioni di fluoropolimeri convenzionali, formate da particelle della dimensione di  $0,1-1,0$  micron, è difficoltoso ottenere rivestimenti uniformi su substrati che presentino microporosità. In aggiunta le particelle di grosse dimensioni possono ostruire le strutture porose submicroniche, cosa che è indesiderabile in alcune applicazioni. In altre applicazioni è importante la stabilità chimica e termica fornita dai fluoropolimeri in generale e dagli omopolimeri del TFE a peso molecolare medio-alto in particolare.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione tecniche di polimerizzazione capaci di fornire dispersioni di PTFE con particelle molto piccole come sopra definite (da qui in avanti indicate con nanoemulsioni), preferibilmente caratterizzate da un'elevata stabilità termica e da un adeguato peso molecolare.

Costituisce un oggetto dell'invenzione un processo per la preparazione di dispersioni a base di omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE), o a base di suoi copolimeri con uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli, aventi una frazione di particelle pari ad almeno



il 60% in peso, preferibilmente il 70% in peso, con dimensioni medie del diametro comprese tra 0,005 e 0,06  $\mu\text{m}$ , preferibilmente tra 0,01 e 0,05  $\mu\text{m}$ , comprendente:

- a) preparazione di una microemulsione acquosa di perfluoropolietere (PFPE) aventi terminali neutri o, terminali opzionalmente contenenti 1 o più atomi di H, Cl al posto del fluoro;
- b) invio della microemulsione nel reattore di polimerizzazione, in quantità tale per cui la fase olio perfluoropolieterea della microemulsione sia presente in concentrazione superiore a 2 ml per litro di mezzo di reazione, preferibilmente da 2,2 ml fino a 50 ml per litro, ancora più preferibilmente tra 3 e 30 ml per litro di mezzo di reazione;
- c) invio del mezzo di reazione nel reattore di polimerizzazione, bonifica del reattore, pressurizzazione del reattore con TFE gassoso, aggiunta eventuale di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
- d) aggiunta dell'iniziatore, e opzionalmente durante la polimerizzazione di ulteriori quantità di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
- e) scarico dal reattore del lattice polimerico.

L'invio della microemulsione di cui al punto b) può anche essere effettuato dopo aver inviato il mezzo di reazione e gli altri ingredienti di cui al punto c).

Oltre ai componenti indicati nei punti c) e d) si possono anche aggiungere altri componenti comunemente usati nella polimerizzazione del TFE. Tra questi si possono citare inibitori di polimerizzazione, tamponanti, etc.

Durante la polimerizzazione può essere aggiunto ulteriore iniziatore e gli altri componenti indicati in c) e in d) anche se sono stati già immessi nel reattore all'inizio della reazione. Il lattice scaricato dal reattore può essere sottoposto, se si vuole, agli usuali post-trattamenti in funzione degli usi previsti. Ad esempio la dispersione scaricata può essere coagulata per ottenere polveri fini a superficie specifica molto elevata. Si può citare anche la concentrazione del lattice, effettuata per esempio, tramite ultrafiltrazione. Un altro post-trattamento che può essere realizzato è l'eliminazione delle particelle aventi dimensioni superiori a quelle sopra indicate, per esempio utilizzando la ultracentrifugazione.

E' stato trovato dalla Richiedente che è fondamentale fare riferimento non solo al diametro medio della distribuzione granulometrica delle particelle, bensì a tutta la distribuzione. In particolare è importante che la maggior parte delle particelle appartenga alla frazione di particelle molto fini, ad esempio con diametro medio inferiore a 60 nm.

Le dispersioni ottenute con il processo dell'invenzione, tal quali o dopo post-trattamento, possono anche essere uti-

lizzate per il rivestimento di superfici di substrati, ad esempio superfici di polimeri organici e/o inorganici, di metalli o superfici ceramiche, eccetera. Inoltre le particelle colloidali delle dispersioni dell'invenzione possono essere miscelate con altri materiali, ad esempio polimeri, quali stireneacrilonitrile (SAN), policarbonato, polivinilcloruro (PVC), polifenilsolfuri (PPS), poliesteri e polieteri, polimeri fluorurati sia di tipo plastomerico che elastomerico, polimeri perfluoropolieteri, pigmenti metallici, composti inorganici, etc. per dare leghe e compositi, articoli resistenti alle macchie, materiali conduttori per l'elettronica, etc. Le particelle colloidali delle dispersioni dell'invenzione possono, inoltre, essere impiegate come "seed" per la polimerizzazione in emulsione di monomeri fluorurati e idrogenati secondo le tecniche note.

Le microemulsioni utilizzate nel processo della presente invenzione sono descritte nei brevetti USA 4.864.006 e USA 4.990.283, incorporati integralmente per riferimento, in cui invece dei perfluoropolieteri a terminali neutri indicati, si possono utilizzare anche gli idrofluoropolieteri aventi uno od entrambi i terminali contenenti un atomo di H, oppure aventi uno o più atomi di cloro al posto del fluoro nei terminali di catena. I tensioattivi che possono essere utilizzati sia per preparare la microemulsione che durante la polimerizzazione, sono quelli descritti nei brevetti citati oppure quelli aventi

un terminale in cui uno o più atomi di fluoro sono sostituiti da cloro e/o idrogeno. Il peso molecolare dei perfluoropolietteri (PFPE) che si possono utilizzare può essere anche inferiore a 500, ad esempio anche 300 come peso molecolare medio numerico. Le nanoemulsioni ottenute con l'uso di PFPE a basso peso molecolare dell'ordine di 350-600, preferibilmente 350-500, possono essere impiegate più vantaggiosamente nelle applicazioni in cui si richiede il loro allontanamento quantitativo.

La quantità di tensioattivo totale impiegata è tale per cui il rapporto in peso tra tensioattivo e tetrafluoroetilene convertito a polimero è sempre inferiore a 1,17, preferibilmente inferiore a 1, più preferibilmente minore di 0,25. La Richiedente ha quindi sorprendentemente trovato che è possibile preparare omopolimeri o copolimeri del TFE aventi una dimensione delle particelle nanometrica anche utilizzando quantità molto basse di tensioattivo.

Il peso molecolare del PTFE ottenuto con il processo della presente invenzione, opzionalmente contenente le quantità di comonomeri indicate è tale da garantire buona stabilità chimica e termica del polimero. In generale, i pesi molecolari che si ottengono sono maggiori di 50.000, la temperatura di prima fusione è maggiore di 325°C. Se si vuole, con il processo dell'invenzione si possono ottenere anche pesi molecolari inferiori a 50.000.



I comonomeri a insaturazione etilenica che possono essere utilizzati sono sia di tipo idrogenato che fluorurato; tra quelli idrogenati si possono citare etilene, propilene, monomeri acrilici, ad esempio metilmetacrilato, acido (met)acrilico, butilacrilato, idrossietilesilacrilato, monomeri stirenici, quali ad esempio stirene. Tra i comonomeri fluorurati si possono citare:

- le perfluoroolefine  $C_3-C_8$ , quali esafluoropropene (HFP);
- le fluoroolefine idrogenate  $C_2-C_8$ , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene, perfluoroalchiletilene  $CH_2=CH-R_f$ , dove  $R_f$  è un perfluoroalchile  $C_1-C_6$ ;
- le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);
- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è: un alchile  $C_1-C_{12}$ , o un ossialchile  $C_1-C_{12}$ , o un (per)fluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli.

Preferiti sono i comonomeri che non abbassano sostanzialmente la stabilità termica del PTFE.

E' stato trovato che una volta diluita, la microemulsione non è più stabile ed inizia un processo cineticamente control-

lato di degradazione della struttura originaria, ad esempio per collassamento e crescita delle goccioline di olio. Indicazioni quantitative, a questo proposito, possono essere ottenute dallo studio del campo di esistenza della microemulsione e attraverso misure di Photon Correlation Spectroscopy (PCS) condotte sui sistemi diluiti. Per questo motivo è fondamentale tenere conto, ad esempio, della diminuzione del numero di gocce di olio in acqua conseguente alla diluizione. E' stato trovato che nel caso si usino microemulsioni che mostrano una veloce cinetica degradativa alla diluizione, occorre porre estrema cura alla scelta delle fasi che seguono l'invio della microemulsione nel reattore, fino al completamento della nucleazione delle particelle di polimero. Ad esempio è vantaggioso inviare la microemulsione immediatamente prima dell'innescio della reazione.

Durante la polimerizzazione si usano le temperature e pressioni tipiche dei processi di polimerizzazione del TFE.

Nella microemulsione contenente come elementi essenziali la fase olio (per)fluoropolieterea, il tensioattivo fluorurato, l'acqua, ed opzionalmente co-tensioattivi come alcoli, possono essere disciolte nella fase olio fluorurata piccole quantità di altri composti, il cui uso è ben noto agli esperti nell'arte, quali ad esempio trasferitori, iniziatori, comonomeri funzionalizzati, polimeri amorfi come ad esempio omopolimeri di perfluorodiossoli o copolimeri di perfluorodiossoli con TFE,

perfluorocarburi, etc. Questo permette di utilizzare quantità minime di composti, che possono avere un costo molto elevato, pur mantenendo il massimo di efficienza della loro azione.

Fra i tensioattivi fluorurati adatti all'ottenimento delle microemulsioni oggetto della presente invenzione si possono citare i tensioattivi fluorurati anionici, ad esempio i sali di acidi carbossilici fluorurati o di acidi sulfonici, a struttura perfluoropolieterea o perfluorocarburica o parzialmente fluorurati, i tensioattivi cationici, ad esempio i sali fluorurati di ammonio quaternario, o ancora i tensioattivi non ionici fluorurati. I tensioattivi suddetti possono essere impiegati anche in opportune miscele.

I seguenti esempi vengono citati a titolo illustrativo, ma non limitativo della portata dell'invenzione.

#### **Esempi**

Negli esempi 1-9 le proprietà ed i parametri di interesse vengono determinati attraverso i metodi di analisi e caratterizzazione qui descritti.

La determinazione della temperatura di prima fusione e del calore di cristallizzazione viene condotta attraverso la tecnica della calorimetria differenziale, usando un calorimetro Perkin Elmer del tipo DSC VII. Circa 10 mg di polimero essiccato sono riscaldati da temperatura ambiente fino a 360°C ad una velocità di 10°C/min. La temperatura corrispondente al massimo dell'endoterma di fusione viene indicata come tempera-



tura di prima fusione del polimero. Dopo 15 minuti di stazionamento a 370°C, il polimero viene raffreddato fino a temperatura ambiente alla velocità di 10°C/min. L'area sottesa dall'esoterma di cristallizzazione viene integrata ed il suo valore, espresso in cal/g, è indicato come calore di cristallizzazione.

Il diametro medio delle particelle viene misurato per mezzo di uno strumento basato sulla diffusione di luce Laser, in particolare sulla Photon Correlation Spectroscopy, dotato di correlatore Brookhaven modello 2030 AT e sorgente di luce Laser ad Argon di lunghezza d'onda 514,5 nm della Spectra-Physics. I campioni di lattice da sottoporre a misurazione, vengono diluiti opportunamente con acqua bidistillata e filtrata a 0,2 µm su filtro Millipore. La misura di scattering viene effettuata a temperatura ambiente e ad un angolo di 90°. Il diametro delle particelle del lattice viene ottenuto mediante il metodo dei cumulanti.

Il contenuto di polimero del lattice scaricato dal reattore e del surnatante ottenuto tramite ultracentrifugazione viene stimato per perdita in peso a 150°C per 1 ora. In particolare circa 20 grammi di lattice vengono pesati in un bicchiere di vetro e messi in stufa ad essiccare per 1 ora a 150°C. Il contenuto in secco del lattice si ottiene dalla formula:

Secco % = peso dopo essiccazione/ peso iniziale lattice x 100

Per determinare la frazione percentuale di solido separato a seguito dell'ultracentrifugazione, si procede a normalizzare il contenuto in secco del surnatante dopo la centrifugazione rispetto al contenuto in secco del lattice prima della centrifugazione, secondo la formula:

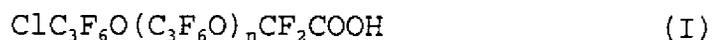
$$\text{Solido separato \%} = \frac{\text{Secco nel surnatante \%}}{\text{Secco nel lattice \%}} \times 100$$

La stabilità termica del polimero viene misurata impiegando uno strumento Perkin Elmer, serie 7. Circa 10 mg di polimero essiccato vengono scaldati da temperatura ambiente fino a 425°C alla velocità di 20°C/min. Giunti a 425°C, la temperatura viene stabilizzata automaticamente dallo strumento ed il campione viene mantenuto a quella temperatura per 2 ore. La perdita percentuale totale in peso viene quindi registrata e utilizzata come indice della stabilità termica del polimero; le misure vengono condotte in atmosfera di azoto.

Per avere una stima della distribuzione della granulometria delle particelle primarie, il lattice viene sottoposto a centrifugazione a 5000 rpm per 1 ora, impiegando una ultracentrifuga Kontron modello Centrikon H401. Il surnatante separato viene sottoposto a determinazione del contenuto in polimero per perdita in peso ed a determinazione del diametro medio delle particelle primarie, come descritto precedentemente. Negli esempi 4-7 si procede ad un'ulteriore ultracentrifugazione del surnatante a 10.000 rpm per 1 ora e si procede nuo-

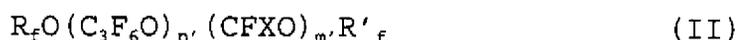
vamente a determinazione del contenuto in polimero per perdita in peso ed a determinazione del diametro medio delle particelle primarie.

I tensioattivi che vengono impiegati negli esempi 1-9 sono i seguenti:



dove n può variare da 0 a 6.

Esempi della fase fluorurata con terminali neutri sono:



dove n' ed m' sono interi tali da dare il peso molecolare medio numerico indicato negli esempi, X=F, CF<sub>3</sub>; R<sub>f</sub>, R'<sub>f</sub>, uguali o diversi tra loro sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio.

#### Esempio 1

In un bicchiere di vetro vengono introdotte 5 parti di un sale ammonico di un acido avente la struttura (I) con un peso molecolare acidimetrico pari a 530, 3 parti di un perfluoropolietere con struttura del tipo (II) e peso molecolare di circa 700 e 8 parti di acqua. La dispersione risultante risulta essere perfettamente limpida in un intervallo di temperatura compreso tra 2°C e 46°C.

100 grammi della dispersione precedente, pari a 3,3 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 3 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 5 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa



sotto vuoto. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 100 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a 240 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene mantenuta stabilmente a 80°C. Dopo 77 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 280 g/Kg di resina polimerica ottenendo un rapporto di tensioattivo su monomero pari a 0,025.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 52 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 6,7% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 49 nm.

L'analisi DSC indica un punto di prima fusione pari a 331,3 °C ed un calore di cristallizzazione pari a 12,9 cal/g. Questo esempio mostra che non è necessario rispettare un rapporto minimo di 1,17 tra tensioattivo e monomero per ottenere particelle di PTFE di dimensioni nanometriche, al contrario di

quanto riportato nella tecnica nota (US 5.616.648).

#### Esempio 2

200 grammi della microemulsione dell'esempio 1, pari a 6,6 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 3 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 5 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 100 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a 240 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene mantenuta stabilmente a 80°C. Dopo 48 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 280 g/Kg di resina polimerica. In questo caso il rapporto tensioattivo/monomero è pari a 0,05.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 53 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 5,9% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un va-



lore di 40 nm.

L'analisi DSC indica un punto di prima fusione pari a 332,4 °C ed un calore di cristallizzazione pari a 12,4 cal/g. La resina mostra a 425°C in un intervallo di 2 ore una perdita in peso pari a 0,25%, indice di un'ottima stabilità termica.

### Esempio 3

400 grammi della microemulsione dell'esempio 1, pari a 13,2 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 3 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 5 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. Nel reattore vengono caricati anche 3 grammi di metossidiossolene (MDO) e 150 mm/Hg di C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. A questo punto in autoclave vengono inviati 100 cc di soluzione di (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (APS) corrispondenti a 240 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene mantenuta stabilmente a 80°C. Dopo 42 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 155 g/Kg di resina polimerica, il rapporto tensioatti-

vo/monomero è pari a 0,2.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 120 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 0,9% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 34 nm.

L'analisi DSC indica un punto di prima fusione pari a 328°C ed un calore di cristallizzazione pari a 13,5 cal/g. La resina mostra a 425°C in un intervallo di 2 ore una perdita in peso pari a 0,72%, indice di una buona stabilità termica seppure inferiore all'omopolimero dell'esempio 2.

#### Esempio 4

2.130 grammi della microemulsione dell'esempio 1, pari a 6,8 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 30 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (SdM) corrispondenti a 500 mg di SdM. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 75°C. A questo punto In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a

1500 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 85°C ad una velocità pari a 0,2°C/min. Dopo 18 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 225 g/Kg di resina polimerica; il rapporto tensioattivo/monomero vale 0,07.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 108 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 23,2% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 35 nm. Il surnatante viene sottoposto ad ulteriore centrifugazione per 1 ora a 10.000 rpm. Si separa una quantità di solido pari al 24% in peso della quantità iniziale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 17 nm.

#### Esempio 5

2130 grammi della microemulsione dell'esempio 1, pari a 6,8 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 30 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente

caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a 2.500 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 1,0°C/min. Dopo 25 minuti l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 375 g/Kg di resina polimerica.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 77 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 24,7% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 50 nm. Il surnatante viene sottoposto ad ulteriore centrifugazione per 1 ora a 10.000 rpm. Si separa una quantità di solido pari al 19,2% in peso della quantità iniziale e la misura di LSS sulla fase surnatante dà un valore di 46 nm.

L'analisi DSC mostra una temperatura di prima fusione di 331,0°C ed un calore di cristallizzazione pari a 11,8 cal/g.

La resina mostra a 425°C in un intervallo di 2 ore una perdita in peso pari a 0,115%, indice di un'ottima stabilità termica.

#### Esempio 6

In un bicchiere di vetro vengono introdotte 5 parti di un sale ammonico di un acido avente la struttura (I) con un peso molecolare acidimetrico pari a 530, 3 parti di un perfluoropolietere con struttura di tipo (II) e peso molecolare di 440 e 8 parti di acqua. La dispersione risultante risulta essere perfettamente limpida in un intervallo di temperatura compreso tra 2°C e 42°C.

Nel reattore da 50 litri vengono caricati 30 litri di acqua accuratamente degasata. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. Il reattore viene messo sotto vuoto per 10 minuti e successivamente pressurizzato a 20 bar e portato alla temperatura di 80°C. A questo punto vengono inviati nel reattore 2130 grammi della microemulsione precedente, pari a 6,8 ml/litro di perfluoropolietere. Successivamente in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a 1.500 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 1,0°C/min.

Dopo 15 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 245 g/Kg di resina polimerica.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 71 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 10,7% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 51 nm. Il surnatante viene sottoposto ad ulteriore centrifugazione per 1 ora a 10.000 rpm. Si separa una quantità di solido pari al 38,5% in peso della quantità iniziale e la misura di LSS sulla fase surnatante dà un valore di 37 nm.

La resina mostra a 425°C in un intervallo di 2 ore una perdita in peso pari a 0,096%, indice di un'ottima stabilità termica. Questo esempio mostra come siano impiegabili perfluoropolietere di peso molecolare inferiore a 500.

Esempio 7 (di confronto)

140 grammi della microemulsione dell'esempio 1, pari a 0,44 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 30 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pres-

sione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a 2500 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 1,0°C/min. Dopo 25 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 250 g/Kg di resina polimerica.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 90 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 31% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 69 nm. Il surnatante viene sottoposto ad ulteriore centrifugazione per 1 ora a 10.000 rpm. Si separa una quantità di solido pari al 68,8% in peso della quantità iniziale e la misura di LSS sulla fase surnatante, che a questo punto contiene solo tracce di polimero, dà un valore di 84 nm.

L'analisi DSC mostra una temperatura di prima fusione di 331,1°C ed un calore di cristallizzazione pari a 12 cal/g. Questo esempio mostra che alle concentrazioni di perfluoropolietere indicate dal brevetto U.S. 4.864.006, non si ottengono

le distribuzioni granulometriche della presente invenzione.

Esempio 8 (di confronto)

In un bicchiere di vetro vengono introdotte 3 parti di un sale ammonico di un acido avente la struttura (I) con un peso molecolare acidimetrico pari a 545, 2 parti di un perfluoropolietere con struttura del tipo (II) e peso molecolare di 800 e 5 parti di acqua. La dispersione risultante risulta essere perfettamente limpida in un intervallo di temperatura compreso tra 30°C e 60°C.

433 grammi della microemulsione precedente, pari a 1,55 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 30 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a 220 mg di APS. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 55°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (SdM) corrispondenti a 380 mg di SdM.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del

07 ✓

reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 0,75°C/min. Dopo 45 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 250 g/Kg di resina polimerica.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 115 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 44,5% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 88 nm.

L'analisi DSC mostra una temperatura di prima fusione di 334,1°C ed un calore di cristallizzazione pari a 10,1 cal/g. Questo esempio mostra che alle concentrazioni di perfluoropolietere indicate dal brevetto U.S. 4.864.006, non si ottengono le distribuzioni granulometriche della presente invenzione.

Esempio 9 (di confronto)

200 grammi della microemulsione dell'esempio 1, pari a 0,65 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 30 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C.

In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) corrispondenti a 1600 mg di APS. In autoclave vengono introdotti 54 g di perfluorometilvinilietere. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 30°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (SdM) corrispondenti a 480 mg di SdM.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 60°C ad una velocità pari a 0,75°C/min. Dopo 36 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 190 g/Kg di resina polimerica.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 83 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 30,3% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 79 nm.

Anche questo esempio mostra che alle concentrazioni di perfluoropolietere indicate dal brevetto U.S. 4.864.006, non si

ottengono le distribuzioni granulometriche della presente invenzione.

TABELLA 1

	Quantità PFPE (ml/l)	Peso Molecolare PFPE	Tensioatt/ monomero	Diametro medio particelle LLS (nm)	5.000 rpm		10.000 rpm	
					Sol %	$\phi_p$ nm	Sol %	$\phi_p$ nm
Esempio 1	3,3	700	0,025	52	6,7	49	-	-
Esempio 2	6,6	700	0,05	53	5,9	40	-	-
Esempio 3	13,2	700	0,2	120	0,9	34	-	-
Esempio 4	6,8	700	0,07	108	23,2	35	24	17
Esempio 5	6,8	700	0,04	77	24,7	50	19,2	46
Esempio 6	6,8	440	0,07	71	10,7	51	38,5	37
Esempio 7 (comp.)	0,44	700	0,005	90	31	69	68,8	84
Esempio 8 (comp.)	1,55	800	0,014	115	44,5	88	-	-
Esempio 9 (comp.)	0,65	700	0,008	83	30,3	79	-	-

## RIVENDICAZIONI

- 1) Processo per la preparazione di dispersioni a base di omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE), o a base di suoi copolimeri con uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli, aventi una frazione di particelle pari ad almeno il 60% in peso, preferibilmente il 70% in peso, con dimensioni medie del diametro comprese tra 0,005 e 0,06  $\mu\text{m}$ , preferibilmente tra 0,01 e 0,05  $\mu\text{m}$ , comprendente:
  - a) preparazione di una microemulsione acquosa di perfluoropolieterei (PFPE) aventi terminali neutri o, terminali opzionalmente contenenti 1 o più atomi di H, Cl al posto del fluoro;
  - b) invio della microemulsione nel reattore di polimerizzazione, in quantità tale per cui la fase olio perfluoropolieterea della microemulsione sia presente in concentrazione superiore a 2 ml per litro di mezzo di reazione, preferibilmente da 2,2 ml fino a 50 ml per litro, ancora più preferibilmente tra 3 e 30 ml per litro di mezzo di reazione;
  - c) invio del mezzo di reazione nel reattore di polimerizzazione, bonifica del reattore, pressurizzazione del reattore con TFE gassoso, aggiunta eventuale di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
  - d) aggiunta dell'iniziatore, e opzionalmente durante la polimerizzazione di ulteriori quantità di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
  - e) scarico dal reattore del lattice polimerico.
- 2) Processo secondo la rivendicazione 1) in cui l'invio della microemulsione di cui al punto b) è effettuato dopo aver inviato il mezzo di reazione e gli altri ingredienti

di cui al punto c).

- 3) Processo secondo le rivendicazioni 1) e 2) in cui durante la polimerizzazione è aggiunto ulteriore iniziatore e gli altri componenti indicati in c) e in d) anche se sono stati già immessi nel reattore all'inizio della reazione.
- 4) Processo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui il lattice scaricato dal reattore è sottoposto agli usuali post-trattamenti in funzione degli usi previsti.
- 5) Processo secondo la rivendicazione 4) in cui la dispersione scaricata è sottoposta a ultracentrifugazione per l'eliminazione delle particelle aventi dimensioni superiori a quelle sopra indicate.
- 6) Processo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui le particelle colloidali delle dispersioni sono miscelate con altri materiali, quali stireneacrilonitrile (SAN), policarbonato, polivinilcloruro (PVC), polifenilsolfuri (PPS), poliesteri e polieteri, polimeri fluorurati sia di tipo plastomerico che elastomerico, polimeri perfluoropolieterei, pigmenti metallici, composti inorganici.
- 7) Processo secondo le rivendicazioni 1-6 in cui la quantità di tensioattivo totale impiegata è tale per cui il rapporto in peso tra tensioattivo e tetrafluoroetilene convertito a polimero è sempre inferiore a 1,17, preferibilmente inferiore a 1, più preferibilmente minore di 0,25.
- 8) Processo secondo le rivendicazioni 1-7 in cui i comonomeri a insaturazione etilenica utilizzati sono sia di tipo idrogenato che fluorurato.
- 9) Processo secondo la rivendicazione 8) in cui i comonomeri idrogenati sono scelti tra etilene, propilene, monomeri acrilici, monomeri stirenici; i comonomeri fluorurati sono scelti fra:
  - le perfluoroolefine  $C_3-C_8$ , quali esafluoropropene (HFP);
  - le fluoroolefine idrogenate  $C_2-C_8$ , quali fluoruro di vi-

- nile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene, perfluoroalchiletilene  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_f$ , dove  $\text{R}_f$  è un perfluoroalchile  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ;
- le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $\text{C}_2-\text{C}_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);
  - i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ , dove  $\text{R}_f$  è un (per)fluoroalchile  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , ad esempio  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ;
  - (per)fluoro-ossialchilvinileteri  $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ , dove X è: un alchile  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ , o un ossialchile  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ , o un (per)fluoro-ossialchile  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli.
- 10) Processo secondo le rivendicazioni 1-9 in cui la microemulsione è inviata nel reattore immediatamente prima dell'innesco della reazione.
- 11) Processo secondo le rivendicazioni 1-10 in cui la microemulsione comprende anche co-tensioattivi e disciolte nella fase olio fluorurata piccole quantità di altri composti quali trasferitori, iniziatori, comonomeri funzionalizzati, polimeri amorfi, quali omopolimeri di perfluorodiossoli o copolimeri di perfluorodiossoli con TFE, perfluorocarburanti.

Milano, 2.7.1998

per AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

