



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 27/10 (2006.01)

C08J 3/02 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)

C08F 214/16 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005101073/04, 13.05.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.05.2003(30) Конвенционный приоритет:
18.07.2002 US 10/198,426

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2006

(45) Опубликовано: 20.06.2008 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0407937 A1, 16.01.1991. US 5219964
A, 15.06.1993. RU 2086565 C1, 10.08.1997. EP
0446725 A1, 18.09.1991. US 5077359 A,
31.12.1991.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
18.02.2005(86) Заявка РСТ:
US 03/14842 (13.05.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/009660 (29.01.2004)

Адрес для переписки:
125009, Москва, Романов пер., 4, стр. 2,
Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС,
пат.пов. О.М.Безруковой

(72) Автор(ы):

КОГГИО Вильям Д. (US),
СКОТТ Петер Дж. (US),
ХИНТЦЕР Клаус (US),
ХАРЕ Эрик Д. (US)

(73) Патентообладатель(и):

3М Инновейтив Пропертиз Компани (US)

(54) ФТОРПОЛИМЕРЫ, ИМЕЮЩИЕ УЛУЧШЕННУЮ УСАДКУ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение описывает отверждаемую композицию, содержащую: а) фторполимер, содержащий сополимеризованные блоки, полученные из: i) $CF_2=CF-R_f$, где R_f является фтором или перфторалкилом C_1-C_8 ; ii) по меньшей мере примерно 10 мольных процентов водородсодержащего олефина C_2-C_9 , основываясь на общем количестве молекул указанного $CF_2=CF-R_f$ и указанного олефина; iii) факультативно $CX_2=CX-R$, где каждый X является независимо атомом H, F или Cl, а R является галогеном или алкильной или алкенильной группой C_1-C_8 , которая может содержать одну или несколько эфирных связей; iv) факультативно бромсодержащего отверждающего мономера; v)

бромсодержащей соли; б) факультативно пероксидного катализатора отверждения; и с) факультативно сшивающего соагента, где указанный фторполимер содержит в среднем два или более атомов брома, включая более чем один концевой атом брома на фторполимерную цепочку, и в которой фторполимер практически не содержит остатков вещества, использованного для передачи цепи. Кроме того, изобретение описывает способ получения таких фторполимерных композиций, а также изделие, содержащее такую композицию. Данные отверждаемые композиции позволяют получить фторсодержащий эластомер, обладающий превосходными физическими свойствами, включая небольшую усадку после отверждения. 4 н. и 12 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 27/12 (2006.01)*C08L 27/10* (2006.01)*C08J 3/02* (2006.01)*C08F 214/18* (2006.01)*C08F 214/16* (2006.01)*C08L 27/18* (2006.01)*C08F 214/26* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005101073/04, 13.05.2003**(24) Effective date for property rights: **13.05.2003**(30) Priority:
18.07.2002 US 10/198,426(43) Application published: **20.01.2006**(45) Date of publication: **20.06.2008 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **18.02.2005**(86) PCT application:
US 03/14842 (13.05.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/009660 (29.01.2004)Mail address:
**125009, Moskva, Romanov per., 4, str. 2,
Skvajr, Sanders ehnd Dempsey (Moskva) LLS,
pat.pov. O.M.Bezrukovoj**

(72) Inventor(s):

**KOGGIO Vil'jam D. (US),
SKOTT Peter Dzh. (US),
KhINTTsER Klaus (US),
KhARE Ehrik D. (US)**

(73) Proprietor(s):

ZM Innovejtiv Propertiz Kompani (US)**(54) FLUOROPOLYMERS WITH IMPROVED SHRINKAGE BY CONSOLIDATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention describes consolidatable composition consisting of: a) fluoropolymer with co-polymerised blocks obtained from: i) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ where R_f is fluorine or perfluoroalkyl C_1-C_8 ; ii), at least ca. 10 mol percent of hydrogen-containing olefine C_2-C_9 , depending on the total number of molecules of the said $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ and the said olefine; iii) optionally, $\text{CX}_2=\text{CX}-\text{R}$ where each X independently denotes an H, F or Cl atom, while R is a halogen or alkyl or alkenyl group C_1-C_8 , which can contain one or more ester bonds; iv) optionally, bromine-containing consolidation

monomer; v) bromine-containing salt; b) optionally, peroxide consolidation catalyst; and c) optionally, linking co-agent where the said fluoropolymer contains two or more average bromine atoms, including more than one end bromine atom per fluoropolymer chain, and where fluoropolymer is practically free from chain transport medium residues. Moreover, the invention describes process of obtaining such fluoropolymer compositions and goods with them.

EFFECT: fluoroelastomer with excellent physical properties.

16 cl, 2 tbl, 11 ex

Настоящее изобретение относится к отверждаемым пероксидами фторполимерным композициям, имеющим сополимерные блоки фторированного олефина C_2-C_{10} , которые могут содержать один или несколько гетероатомов и водородсодержащий олефин C_2-C_9 , который может быть получен в присутствии бромированной соли. Настоящее изобретение

5 относится также к способам получения подобных фторполимерных композиций и к изделиям, изготовленным из отвержденных композиций.

Предпосылки

В патенте США №5173553 описаны фторсодержащие эластомеры, имеющие до одного атома йода или брома на конце полимерной цепи, с содержанием брома в цепи в

10 интервале 0.05-2 весовых процента (вес.%). Указывалось, что такие фторсодержащие эластомеры обладали улучшенными технологическими характеристиками, в частности в отношении процессов литьевого формования, расщепления с формой и термостабильности. Эти фторсодержащие эластомеры получались из фторированных мономеров винилиденфторида и/или тетрафторэтилена и, факультативно,

15 гексафторпропилена и/или перфторалкилперфторвиниловых эфиров. Эти фторсодержащие сополимеры могли сочетаться количествами вплоть до 40 мольных процентов (моль%) мономерных молекул, полученных из этилена, пропилена, бутена и/или изобутилена.

Сополимеры тетрафторэтилена и пропилена получались и отверждались с

20 использованием пероксидных катализаторов. Физические свойства таких полимеров после отверждения отличались недопустимо высокими величинами усадки после отверждения.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение описывает отверждаемую композицию, включающую (а) фторполимер, содержащий сополимерные молекулы, полученные из (i) $CF_2=CF-R_f$, где R_f

25 является фтором или перфторалкилом C_1-C_8 , (ii) по меньшей мере примерно 10 мольных процентов водородсодержащего олефина C_2-C_9 , основываясь на общем количестве молекул указанного $CF_2=CFR_f$, и указанного олефина, (iii) в среднем двух или более атомов брома, включая один или более концевой атом (концевых атомов) брома на фторполимерную цепочку, (iv) но факультативно, $CX_2=CX-R$, где каждый X является,

30 независимо, атомом H, F или Cl, а R является галогеном или алкильной или алкенильной группой C_1-C_8 , которая может содержать одну или несколько эфирных связей, (v) факультативно, бромсодержащего отверждающего мономера, (vi) бромсодержащей соли, (b) факультативно, пероксидного катализатора отверждения и (с) факультативно, сшивающего соагента полимерных цепей. Данный фторполимер в отверждаемой

35 композиции предпочтительно полимеризуется в присутствии бромсодержащей соли.

Другим аспектом изобретения является описание отвержденной эластомерной композиции, содержащей продукт реакции (а) сополимера, содержащего тетрафторэтилен и пропилен, имеющие, в среднем, два или более атомов брома, включая один или более концевой атом (концевых атомов) брома на фторполимерную цепочку, (b) пероксидного

40 катализатора отверждения и, с) факультативно, сшивающего соагента полимерных цепей, где указанная композиция имеет величину усадки при отверждении меньшую, чем у сопоставляемого сополимера, имеющего сходное соотношение сомономеров и имеющего, в среднем, менее двух атомов брома на цепочку. Подобный сопоставляемый сополимер сходен с фторполимером, составляющим предмет изобретения, в том, что соотношение

45 мономеров находится в пределах примерно 5 мол.% или даже ближе, однако сопоставляемый материал содержит меньшие количества брома, так что он содержит менее двух атомов брома на полимерную цепочку и/или имеет меньше чем один или более концевых атомов брома, имеющих у фторполимера, являющегося предметом изобретения.

50 Еще одним аспектом настоящего изобретения является описание способа приготовления фторполимерной композиции, включающего (а) сочетание $CF_2=CF-R_f$, где R_f является фтором или перфторалкилом C_1-C_8 , с по меньшей мере примерно 10 мольными процентами водородсодержащего олефина C_2-C_9 , основываясь на общем

количестве молекул указанного $\text{CF}_2=\text{CF-R}_f$, и указанного олефина, бромсодержащей соли, факультативно $\text{CX}_2=\text{CX-R}$, где каждый X является, независимо, атомом H, F или Cl, а R является галогеном или алкильной или алкенильной группой $\text{C}_1\text{-C}_8$, которая может содержать одну или несколько эфирных связей, и, факультативно, бромсодержащего отверждающего мономера, вместе с инициатором, и полимеризацию указанного сочетания.

Еще одним аспектом настоящего изобретения является описание фторполимерных изделий, содержащих отвержденные композиции.

Настоящее изобретение описывает фторсодержащие эластомеры (например, тетрафторэтилен-пропилен или "TFE-P"), полученные в присутствии радикальных инициаторов и бромсодержащей соли. Иницирующая система, являющаяся предметом настоящего изобретения, неожиданно привела к получению отверждаемых фторполимеров, таких как TFE-P, обладающих превосходными физическими свойствами, даже если во фторсодержащем полимере отсутствовали отверждающие мономеры. Такие фторэластомеры продемонстрировали улучшение физических свойств. Еще одним преимуществом настоящего изобретения является то, что фторсодержащие эластомеры, являющиеся предметом изобретения, после отверждения демонстрировали значительно уменьшенную усадку в сравнении с известными эластомерами TFE-P.

Другие особенности и преимущества настоящего изобретения становятся очевидными из нижеследующего подробного описания изобретения и пунктов патентной формулы.

Приведенное выше резюме элементов изобретения не предназначено для описания каждого проиллюстрированного варианта реализации или каждого использования настоящего изобретения. Нижеследующее подробное описание более детально иллюстрирует некоторые предпочтительные варианты использования изложенных здесь принципов.

Подробное описание

Фторэластомерные композиции, являющиеся предметом настоящего изобретения, получены из сополимеризованных молекул фторированных мономеров, имеющих формулу $\text{CF}_2=\text{CF-R}_f$, где R_f является фтором или перфторалкилом $\text{C}_1\text{-C}_8$ наряду с водородсодержащими олефинами $\text{C}_2\text{-C}_9$, в которых менее половины атомов водорода замещено фтором, более предпочтительно, менее одной четверти атомов водорода замещено фтором, и которые не содержат фтора в других вариантах реализации изобретения.

Полимер может факультативно содержать один или более бромсодержащих отверждающих мономеров, таких как бромтрифторэтилен (BTfE), бромдифторэтилен (BDfE), бромтетрафторбутен (BTfB), перфторвиниловые эфиры, у которых один или два атома фтора замещены атомами брома, иодсодержащий отверждающий мономер и т.п. Количество бромсодержащего отверждающего мономера во фторполимере составляет до примерно 5 мольных процентов (мол.%) или менее. Количество бромсодержащего отверждающего мономера, когда таковой используется, предпочтительно составляет от 0.01 до примерно 4 мол.% и более предпочтительно от примерно 0.05 до примерно 2 мол.% от общего состава фторполимерной композиции. В тех случаях, когда фторполимер содержит бромсодержащий отверждающий мономер, количество водородсодержащего олефина $\text{C}_2\text{-C}_9$ составляет по меньшей мере 10 мол.% общей фторполимерной композиции. Пропилен является предпочитаемым олефином $\text{C}_2\text{-C}_9$.

Отверждаемые композиции имеют, в среднем, два или более атомов брома на фторполимерную цепочку. Эти атомы брома обычно находятся на концах полимерной цепочки, т.е. являются концевыми атомами брома. Атомы брома могут также находиться в качестве заместителей в основной цепи полимера, как в случае полимеризации линейного полимера с использованием, например, бромированного перфторвинилового эфира или отверждающего мономера бромтетрафторбутена (BTfB). Эти фторсодержащие полимеры имеют по меньшей мере один концевой атом брома.

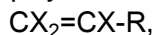
В другом варианте реализации изобретения использование бромсодержащего отверждающего мономера для осуществления сшивания фторэластомерных композиций,

являющихся предметом изобретения, не является обязательным. Тогда отверждаемые композиции имеют, в среднем, два или более концевых атома брома на фторполимерную цепочку. Эти концевые атомы брома находятся в основной цепи и/или в боковых цепях.

Цепочки фторполимера в композициях, являющихся предметом изобретения, могут быть
 5 линейными, разветвленными или комбинированными. Данные отверждаемые композиции позволяют получить фторсодержащий эластомер, обладающий превосходными физическими свойствами, включая небольшую усадку после отверждения, независимо от того, используется ли бромсодержащий отверждающий мономер или нет. Напротив, сравниваемые материалы, сходные во всех отношениях, за исключением того, что они
 10 имеют менее одного атома брома на полимерную цепочку, не отверждаются с получением желаемых физических свойств. Вдобавок к этому сравниваемые материалы, содержащие бромсодержащие отверждающие мономеры в количествах, сходных с количествами для фторполимера, являющегося предметом изобретения, но не имеющие дополнительных атомов брома на концах полимерных цепочек (присутствующих во фторполимере,
 15 являющемся предметом изобретения), имеют значительно более высокую усадку при отверждении.

Если фторполимер не содержит отверждающего мономера, количества водородсодержащего олефина C_2-C_9 варьируют от по меньшей мере 10 мол.%, более предпочтительно от по меньшей мере 15 мол.% или даже 20 мол.%. В других реализациях
 20 изобретения содержание олефина C_2-C_9 варьирует от по меньшей мере 25 мол.%, более предпочтительно от по меньшей мере 30 мол.% или даже 40 мол.%. Количества указанных водородсодержащих олефинов варьируют от менее чем, примерно, 90 мол.%, более предпочтительно менее чем примерно 80 мол.%. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения эти фторполимеры содержат винилиденфторид в количествах
 25 от примерно 0.5 до примерно 20 мол.%.

Олефины, пригодные для использования в настоящем изобретении, включали таковые с формулой



где каждый X является, независимо, атомом водорода, фтора или хлора, а R является
 30 водородом, фтором или алкилом C_1-C_3 , предпочтительно C_1-C_3 . Предпочитаемые олефины включают частично фторированные мономеры (например, винилиденфторид) или водородсодержащие мономеры, такие как олефины, включая α -олефины (например, этилен, пропилен, бутен, пентен, гексен и т.п.). Применяются также сочетания указанных веществ.

Перфторированные финиловые эфиры также пригодны для использования в настоящем изобретении в качестве сомономеров. Такие перфторвиниловые эфиры включают, например, $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$,
 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF(CF_2)OCF_2CF_2CF_3$ и
 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$.

Фторэластомерные композиции, являющиеся предметом настоящего изобретения, готовятся любым известным способом. Одним из способов реализации изобретения является свободнорадикальная полимеризация в водной эмульсии в присутствии бромсодержащей соли. Бромсодержащие соли включают соединения, способные образовывать ионы брома в среде и при условиях проведения полимеризации. К ним
 40 относятся, например, KBr, NH_4Br , прочие соли HBr, бромиды металлов, принадлежащих к группам I и II, A и B Периодической системы, например Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Zn, Cd, а также переходные металлы, например Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, или принадлежащие к группам III и IV В Периодической системы, например Al, Ga, Sn, Pb. Предпочтительнее использовать бромиды щелочных и щелочноземельных
 50 металлов. Количеством таких соединений, способных образовывать ионы брома, подлежащих использованию в процессе реализации изобретения, является то количество, которое приводит к получению требуемого результата, например, требуемой степени сопротивления усадке при отверждении. Молярное соотношение бромсодержащей соли и

инициатора предпочтительно находится в интервале между примерно 1:0.1 и 1:10, более предпочтительно в интервале между примерно 1:0.5 и 1:5. Помимо вышеупомянутых бромсодержащих солей могут использоваться алкиламмониевые соли, такие как NR_4^+Br^- и $\text{HNR}_3^+\text{Br}^-$, где R - алкил $\text{C}_1\text{-C}_9$. Еще одним пригодным классом бромсодержащих соединений являются имиды (например, N-бромосукцинимид). Предпочитаемые бромсодержащие соли включают KBr, FeBr₂, CuBr₂ и четвертичные соли, такие как NH₄Br.

Отверждаемый фторполимер, являющийся предметом изобретения, содержит, в среднем, два или более атомов брома (из которых один или более атомов брома являются концевыми) на фторполимерную цепочку. Если на фторполимерную цепочку приходится менее одного атома брома, количество этих атомов слишком мало для сшивания фторсодержащих эластомеров в структуру, обладающую требуемыми физическими свойствами, например низкой усадкой при отверждении.

В процессе свободнорадикальной полимеризации можно, но факультативно, использовать бромсодержащие соединения, способные передавать цепочку (chain transfer agents - CTA), такие как бромированные соединения, содержащие один или два атома брома, и достаточно стабильные, чтобы в требуемых условиях полимеризации не вызывать нежелательных побочных реакций.

В некоторых вариантах реализации настоящего изобретения соединения, способные передавать цепочку, не использовались, поскольку использование таких веществ приводило к образованию нежелательных органических радикалов и уменьшало скорость полимеризации. В таких случаях получающийся фторполимер практически не содержал остатков соединения, способного передавать цепочку. То есть фторполимер содержал менее чем примерно 0.1 вес.%, предпочтительно менее чем 0.05 вес.%, еще лучше 0 вес.% остатков соединения, способного передавать цепочку. Такие соединения, способные передавать цепочку, известны в данной отрасли, см. например, патент США №4000356 (Weisgerber, et al.), который включается в настоящий документ путем отсылки.

Предпочтительная APS/KBr система настоящего изобретения обеспечивает получение одного или нескольких преимуществ, в том числе улучшение скорости полимеризации, отсутствие нежелательных органических радикалов, повышение эффективности полимеризации и получение фторсодержащих полимеров, характеризующихся низкой усадкой при отверждении. Такие полимеры могут содержать остатки неорганической бромсодержащей соли, или эти остатки могут быть удалены с использованием известных способов.

Композиции, являющиеся предметом настоящего изобретения, могут быть эластомерами или термопластами.

Один из примеров получаемого фторполимера состоит, по существу, из молекул основного мономера тетрафторэтилена и по меньшей мере одного олефина. В этом варианте реализации изобретения молекулы олефина составляли от по меньшей мере примерно 10 до примерно 70 мол.% (более предпочтительно от 35 до 60 мол.%) общего количества молекул мономеров в сополимере.

Неожиданно оказалось, что полимеры, полученные с использованием бромсодержащих веществ, обладают заметно лучшими физическими свойствами, например низкой усадкой при отверждении, чем сравниваемые полимеры, полученные без использования этих веществ.

Оказалось, что фторэластомерные композиции, являющиеся предметом настоящего изобретения, могут отверждаться с использованием одного или более известных катализаторов отверждения, предпочтительно пероксидных соединений, наряду с факультативным использованием одного или более сшивающих агентов даже в отсутствие отверждающего мономера. Подходящими пероксидными отвердителями, как правило, являются соединения, которые при температурах отверждения образуют свободные радикалы, такие как известные в данной отрасли, см., например, WO 99/48939, содержание которого включается в настоящий документ путем отсылки. Особенно предпочтительно использование диалкилпероксида и бис(диалкилпероксида), каждый из

которых разлагается при температуре свыше 50°C, где алкильная группа содержит от 1 до 12 атомов углерода (более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода) и может быть линейной или разветвленной. Во многих случаях предпочтительнее использовать ди-трет-

бутилпероксид, у которого третичный атом углерода связан с атомом кислорода перекисной группы. Предпочтительными пероксидами этого типа являются 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексин-3 и 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексан. Дополнительные примеры полезных пероксидов включают такие соединения, как перекись куменила, перекись бензоила, трет-бутилпербензоат, α , α -бис-(трет-бутилперокси-диизопропилбензол) и ди[1,3-диметил-3-(трет-бутилперокси)-бутил] карбонат. Обычно используется примерно от 1 до 3 частей пероксида на 100 частей перфторэластомера.

Композиции фторсодержащих эластомеров могут содержать любые вспомогательные вещества, обычно используемые в рецептурах отверждаемых эластомеров. С пероксидными отвердителями можно, но факультативно, сочетать один или более сшивателей полимерных цепей. Например, одним из веществ, часто добавляемых во фторэластомерные композиции в качестве составляющей отверждающей системы, является сшивающий соагент (иногда называемый также соотвердителем), состоящий из полиненасыщенного соединения, способного совместно с пероксидным отвердителем вызывать отверждение. Такие сшиватели особенно полезны в сочетании с пероксидным отвердителем. Соагент (соагенты) можно, как правило, добавлять в количествах, равных от 0.1 до 10 частей соагента на сто частей фторполимера, предпочтительнее от 1 до 5 частей на 100 частей. Примеры соагентов, используемых в настоящем изобретении с пероксидным отверждающим веществом, включают триаллилцианурат, тиаллилизотиоцианурат, три(метилаллил)изоцианурат, трис(диаллиламино)-s-триазин, триаллилфосфит, N,N-диаллилакриламид, гексааллилфосфорамид, N,N,N',N'-тетраалкилтетрафталамид, N,N,N',N'-тетраалкилмалонамид, тривинилизоцианурат, 1,3,5-тривинил-триметилциклотрисилоксан и три(5-норборнен-2-метилен)цианурат. Особенно полезным является тиаллилизотиоцианурат. Другие полезные соагенты включают бис-олефины, описанные в патентах EP 0661304 A1, EP 0784064, A1 EP 0769521 A1, and патенте США No. 5585449.

Фторполимеры, не содержащие отверждающего мономера, могут отверждаться с использованием либо вышеописанных пероксидных отверждающих систем с соагентом, либо известных реакций сшивания, например, использующих бисфенол/ониумные системы. Можно также использовать смешанные системы (пероксиды/бисфенолы). В этих случаях полимеры часто содержат некоторое количество винилиденфторида (VDF).

В композициях можно использовать обычные добавки к фторэластомерным рецептурам, такие как технический углерод, стабилизаторы, пластификаторы, замасливатели, наполнители и технологические модификаторы, если эти добавки обладают адекватной предполагаемым условиям использования стабильностью.

В композиции, являющиеся предметом изобретения, можно также добавлять один или более известных акцепторов кислоты. Однако если присутствие экстрагируемых соединений металлов является нежелательным (например, для применения в производстве полупроводников), использование неорганических акцепторов кислоты должно быть сведено к минимуму, а предпочтительно вообще избегать их использования. Возможные акцепторы кислоты включают, например, оксид цинка, гидроксид кальция, карбонат кальция, оксид магния и т.д.

Отверждаемые фторэластомерные композиции могут быть приготовлены путем смешивания одного или более фторэластомера (эластомеров), пероксидного отвердителя, любой выбранной добавки или добавок, любых дополнительных отвердителей (если таковые требуются) в обычном оборудовании для обработки смол. Требуемые количества компонентов смеси и других обычных вспомогательных веществ или компонентов добавляются в исходную неотвержденную фторуглеродную смолу и тщательно перемешиваются с ней с использованием любых обычных устройств для перемешивания смол, таких как закрытые резиносмесители (например, смесители Бенбери), мельничные

вальцы или любого иного подходящего оборудования. Температура смеси во время смешивания, как правило, не должна подниматься выше 120°C. Для эффективного отверждения предпочтительно при смешивании добиваться равномерного распределения компонентов и вспомогательных веществ по объему основного сырья.

5 Затем смесь обрабатывается и формируется путем экструзии (например, в форме трубки или вкладыша шланга) или литья (например, в форме кольцевой прокладки). Затем формованное изделие нагревается для отверждения композиции и получения отвержденного изделия.

10 Формовое отверждение или отверждение под давлением обычно производится при температуре, достаточной для отверждения смеси за требуемый промежуток времени при соответствующем давлении. Как правило, отверждение производится при температурах, лежащих в интервале от примерно 95°C до примерно 230°C, предпочтительнее между примерно 150°C и примерно 205°C, в течение периода времени от примерно 1 минуты до 15 часов, обычно от 5 минут до 30 минут. К смеси в форме обычно прикладывается 15 давление от примерно 700 кПа до примерно 20 600 кПа. Формы могут сначала покрываться веществом, уменьшающим адгезию обрабатываемого материала, и подвергаться предварительному нагреванию.

Формованная смесь или отвержденное давлением изделие затем обычно подвергается отжигу (например, в печи) при температуре и в течение времени, которые требуются для 20 завершения отверждения, как правило, при температуре между примерно 150°C и примерно 300°C, обычно при примерно 230°C, в течение времени от примерно 2 часов до 50 часов и более, обычно тем больше, чем больше толщина поперечного сечения изделия. В случае изделий с большой толщиной поперечного сечения температура во время обжига обычно постепенно повышается от нижней границы указанного интервала температур до 25 требуемой максимальной температуры. Максимальная температура отжига предпочтительно равняется примерно 300°C, и эта температура выдерживается в течение примерно 4 или более часов. Во время этой стадии отжига закачивается сшивание, а также из отвержденных композиций могут удаляться остаточные летучие вещества. Пример подходящего цикла отжига включает выдержку формованных деталей при 30 нагревании в атмосфере азота при 230°C в течение 16 часов. Затем детали охлаждаются до температуры окружающей среды путем, например, выключения нагрева печи.

Указанные фторполимерные композиции используются в производстве таких изделий, как уплотнительные кольца, прокладки, трубки и герметизирующие изделия. Указанные 35 изделия производятся известными способами. Пример такого способа включает, например, литье под давлением смешанной рецептуры фторэластомерной композиции и различных добавок, отверждение изделия и последующий отжиг изделия. Фторсодержащие эластомеры, являющиеся предметом настоящего изобретения, после отверждения демонстрируют значительно уменьшенную в сравнении с известными эластомерами усадку. 40 Указанное улучшение наиболее заметно для TFE-P-эластомеров, в то время как другие полимеры, например, тройные сополимеры с содержанием фтора в 70 вес.% или сополимерные эластомеры с содержанием фтора в 66 вес.% могут не демонстрировать это преимущество в той степени, в которой его демонстрируют TFE-P-эластомеры.

Предметы и преимущества настоящего изобретения дополнительно иллюстрируются 45 нижеследующими примерами, однако конкретные вещества и их количества, приводимые в этих примерах, а также прочие условия и подробности не должны толковаться как неправильно ограничивающие настоящее изобретение.

Примеры

Процентные доли, использованные ниже при описании приготовления фторполимера, 50 выражены в весовых процентах (вес.%) от общего веса мономеров и солей в смеси. Части, использованные ниже при описании смешивания фторполимера, представляют весовые части, добавляемые к 100 весовым частям исходного фторэластомера. Если не оговорено иное, использованные материалы были получены у компании Aldrich Chem, Co., Milwaukee, WI (г.Милуоки, шт.Висконсин, США).

Способы испытаний

Если не оговорено иное, указанные в нижеследующих примерах результаты были получены с использованием следующих способов.

Смешивание образца. Для смешивания 100 частей каждого исходного фторэластомера с 3 весовыми частями $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (производства компании CP Chemical Bradford, IL), 30 весовыми частями технического углерода N990 (производства компании Columbia Chemical, Atlanta, GA), 2 весовыми частями пероксида (2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексана (производства компании R.T.Vanderbilt Co., Norwalk, CT, фирменное название Varox® DBPH 50) и 3.5 весовыми частями сшивателя 72-вес.% триаллилизотиоцианурата (TIAC) (производства компании DuPont, Wilmington, DE) использовалась двухвальцовая мельница.

После отверждения. Для приготовления отвержденных под давлением образцов листовые образцы размером $150 \times 150 \times 2.0$ мм готовились для определения физических свойств путем прессования под давлением примерно 6.9 МПа в течение 10 минут при 177°C , если не оговорено иное. Затем отвержденные под давлением образцы подвергались нагреванию в атмосфере азота при 230°C в течение 16 часов. Перед испытанием образцы охлаждались до комнатной температуры (23°C).

Физические свойства. Предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве определялись согласно ASTM D 412-92, на образцах, вырезанных из отожженных образцов с помощью штампа ASTM Die D. Единицами измерения являлись мегапаскалы (МПа).

Усадка после отверждения. Образцы кольцевых прокладок измерялись согласно ASTM 395-89 Method B. Толщина поперечного сечения кольцевых прокладок составляла 0.139 дюйма (3.5 мм). Результат измерялся в процентах от первоначальной деформации.

Приготовление фторполимера: примеры 1-4 и сравнительные примеры CE 1-3

Сополимеры тетрафторэтилена (TFE), пропилена (P) и, факультативно, отверждающего мономера (CSM) полимеризовались способом свободнорадикальной эмульсионной полимеризации с использованием известных методик. В типичном эксперименте в полимеризационный автоклав из нержавеющей стали общим объемом 195 л загружалось 105 кг воды, 635 г перфтороктаноата аммония (3M™ FC 143, производства компании 3M Co., St. Paul, MN (3M)) и 260 г K_2HPO_4 в качестве буферного вещества. Автоклав герметизировался и трижды подвергался циклам продувки азотом/вакууммирования для получения реакционной среды, свободной от кислорода. Автоклав нагревался до 73°C и давление в нем доводилось до 17 бар абсолютного давления путем загрузки заранее подготовленной газообразной смеси мономеров TFE, P и CSM (4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутен (BTFB)) в соотношении 93.5: 4.0: 2.5 весовых процентов. После стабилизации давления и температуры в автоклаве реакция инициировалась путем введения 10% раствора инициатора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS). Начало реакции определялось по падению давления в автоклаве, после чего управляемая компьютером система подачи мономера подавала в автоклав мономер в весовом соотношении 78.7TFE:20.7P:2.6CSM. В течение 6.5 часов было введено в общей сложности 23.4 кг смеси мономеров, после чего реакция полимеризации прерывалась путем быстрого добавления 200 г пропилена. Избыток мономера откачивался; было получено 129 кг латекса с 19.3% твердой фазы.

Полимерный латекс коагулировался высаливанием с помощью MgCl_2 . Полимер пять раз промывался горячей водой, отделялся и высушивался в течение 16 часов при 130°C . Для определения состава полимера использовался способ ЯМР-кросс-интеграции $^1\text{H}/^{19}\text{F}$, включающий рентгенофлуоресцентную спектроскопию. Было установлено, что композиция содержит 75.4 вес.% TFE: 22 вес.% P: 2.6 вес.% CSM.

Другие полимеры получались аналогичным образом. При полимеризации с использованием иницирующей системы APS/KBr KBr загружался в автоклав на стадии предварительной загрузки. В нижеследующей таблице приведены условия полимеризации

для других примеров и сравнительных полимеров, использованных в настоящем исследовании. Полученные вещества подготавливались и испытывались, как описано в разделе "Способы испытаний". Результаты приведены в Таблице 2, ниже.

Сравнительные примеры CE 4 и CE 5:

В этих примерах тройные сополимеры тетрафторэтилена (TFE), гексафторпропилена (HFP) и винилиденфторида (VDF) полимеризовались методом стандартной свободнорадикальной эмульсионной полимеризации. В полимеризационный автоклав из нержавеющей стали общим объемом 195 л загружалось 115 кг воды, 930 г FX 1006 (перфтороктаноат аммония, 30% твердого вещества в воде) и 200 г гидроксида аммония (25% активного NH_3 в воде). Автоклав продувался азотом, как описано в примерах выше, и одновременно заполнялся под давлением смесью мономеров, состоящей из 7 вес.% TFE, 77 вес.% HFP, 15.6 вес.% VDF и 0.4 вес.% 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутена, до тех пор пока внутреннее давление в автоклаве не достигало 15.5 бар абсолютного давления, а температура не доходила до 78°C. По достижении равновесия реакция полимеризации инициировалась путем быстрого введения 10 вес.-%-ного раствора APS в воде. Начало реакции определялось по падению внутреннего давления в автоклаве, после чего в автоклав подавалась смесь мономеров TFE, HFP и VDF так, чтобы давление поддерживалось на постоянном уровне. Состав смеси мономеров приведен в Таблице 1. Латекс, полученный в результате полимеризации, коагулировался с помощью MgCl_2 , пять раз промывался горячей водой и высушивался при температуре 130°C. Для определения состава полимера использовался метод ЯМР-кросс-интеграции $^1\text{H}/^{19}\text{F}$. Эти данные также приведены в Таблице 1. Полученные вещества подготавливались и испытывались, как описано в разделе "Способы испытаний". Результаты приведены в Таблице 2, ниже.

Сравнительные примеры 6 и 7 (CE 6 и CE 7)

В этих примерах сополимеры гексафторпропилена и винилиденфторида полимеризовались способом стандартной свободнорадикальной эмульсионной полимеризации. Использовался способ, идентичный описанному для примеров CE 4-5. В полимеризационный автоклав из нержавеющей стали общим объемом 4.7 л загружалось 2.8 кг воды, 12 г FX 1006 (перфтороктаноат аммония, 30% твердого вещества в воде, производство компании 3M). Автоклав продувался азотом, как описано выше, и одновременно заполнялся под давлением смесью мономеров, состоящей из 66 вес.% HFP, 33 вес.% VDF и 1 вес.% 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутена, до тех пор пока внутреннее давление в автоклаве не достигало 14 бар абсолютного давления, а температура не доходила до 80°C. По достижении равновесия реакция полимеризации инициировалась путем быстрого введения 10 вес.-%-ного раствора APS. Начало реакции определялось по падению внутреннего давления в автоклаве, после чего в автоклав подавалась смесь мономеров HFP и VDF так, чтобы давление поддерживалось на постоянном уровне. Состав смеси мономеров приведен в Таблице 1. Латекс, полученный в результате полимеризации, коагулировался, промывался, высушивался и анализировался, как и в случае CE 4. Эти данные также приведены в Таблице 1. Полученные вещества подготавливались и испытывались, как описано в разделе "Способы испытаний". Результаты приведены в Таблице 2, ниже.

Различные модификации и видоизменения настоящего изобретения, без отхода от сферы применения и принципов настоящего изобретения, являются очевидными для компетентных специалистов, и следует понять, что настоящее изобретение не должно неправильно ограничиваться иллюстративными вариантами его реализации, приведенными выше. Все публикации и патенты включаются в настоящий документ путем отсылки в такой же степени, как если бы каждая отдельная публикация или патент были бы конкретно и индивидуально указаны для включения путем отсылки.

Условия и составы												Таблица 1
Пример	Давление (бар абс.)	Темп. (°C)	CSM	г/л KBr	Г/л APS	Время реакции (ч)	% твердого в-ва	TFE (вес.%)	Пропилен (вес.%)	VDF (вес.%)	HFP (вес.%)	CSM (вес.%)
1	17	73	BTFB	1.7	3.6	6.9	19.3	76	22	0	0	2.6

2	17	60	BTFE	1.7	5.7	7.6	19	76	22	0	0	2.0
3	17	65	Нет	1.7	5.7	4.4	20.3	79	21	0	0	0.0
4	17	60	Нет	1.7	5.7	5.8	20.2	79	21	0	0	0.0
CE1	17	73	BTFB	0	3.6	6.7	14.4	76	22	0	0	2.6
CE2	17	60	BTFE	0	5.7	8.2	19.5	76	22	0	0	2.0
CE3	17	65	Нет	0	5.5	5.7	20	78	22	0	0	0.0
CE4	15,5	78	BTFB	0.95	1.2	2.3	25	24	0	34	42	0.9
CE5	15.5	78	BTFB	0	1.2	2.1	25	24	0	34	42	0.9
CE6	14	80	BTFB	0.36	0.7	4.7	29	0	0	62	37.3	1.7
CE7	14	go	BTFB	0	0.7	5.4	29	0	0	62	37.3	1.7

Результаты испытаний									Таблица 2	
Пример	Тип полимера	CSM	CSM (вес.%)	KBr (r)	Br (всего вес.%)	Предел прочности (МПа)	Относит. удлинение (%)	Усадка после отверждения (%)		
1	TFE/P	BTFB	2,6	180	1.10	10.6	210	47		
2	TFE/P	BTFE	2.0	180	1.00	14.0	166	20		
3	TFE/P	Нет	0.0	48.5	0.14	13.2	260	42		
4	TFE/P	Нет	0.0	48.5	0.10	10.8	310	55		
CE1	TFE/P	BTFB	2.6	Нет	0.96	8.7	110	68		
CE2	TFE/P	BTFE	2.0	Нет	0.82	15.2	153	36		
CE3	TFE/P	Нет	0.0	Нет	0,00	не отвержд.	не отвержд.	не отвержд.		
CE4	тройной	BTFB	0.9	100	0.48	11.1	180	38		
CE5	тройной	BTFB	0.9	Нет	0.40	10.4	200	36		
CE6	сополимер	BTFB	1.7	1	0.235	17.8	320	32		
CE7	сополимер	BTFB	1.7	Нет	0.251	19.4	278	34		

Формула изобретения

1. Отверждаемая композиция, содержащая:

a) фторполимер, содержащий сополимеризованные блоки, полученные из

i) $CF_2=CF-R_f$, где R_f является фтором или перфторалкилом C_1-C_8 ;

ii) по меньшей мере примерно 10 мол.% водородсодержащего олефина C_2-C_9 ,

основываясь на общем количестве молекул указанного $CF_2=CF-R_f$, и указанного олефина;

iii) факультативно, $CX_2=CX-R$, где каждый X является, независимо, атомом H, F или Cl,

а R является галогеном или алкильной или алкенильной группой C_1-C_8 , которая может содержать одну или несколько эфирных связей;

iv) факультативно, бромсодержащего отверждающего мономера;

v) бромсодержащей соли;

b) факультативно, пероксидного катализатора отверждения; и

c) факультативно, сшивающего соагента,

где указанный фторполимер содержит в среднем два или более атомов брома, включая более чем один концевой атом брома на фторполимерную цепочку, и в которой фторполимер практически не содержит остатков вещества, использованного для передачи цепи.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что фторированный или не фторированный олефин выбирается из α -олефинов, возможно из этилена, пропилена, бутена, пентена, гексена и их комбинаций.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что $CX_2=CX-R$ является перфторвиниловым эфиром, факультативно выбранным из перфторалкилвиниловых эфиров, перфторалкоксивиниловых эфиров и их комбинаций.

4. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что перфторвиниловый эфир выбирается из перфторметилвинилового эфира, перфторэтилвинилового эфира, перфторпропилвинилового эфира, $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ и их комбинаций.

5. Композиция по любому из указанных выше пунктов, отличающаяся тем, что указанный фторполимер содержит в среднем два или более концевых атома брома на фторполимерную цепочку.

6. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит бромсодержащий отверждающий мономер, факультативно выбранный из бромтрифторэтилена (БТФЭ), бромдифторэтилена (БДФЭ), бромтетрафторбутена (БТФБ) и их комбинаций.

7. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что пероксидный катализатор отверждения
5 выбирается из 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексина-3 и 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексана, перекиси куменила, перекиси бензоила, трет-бутилпербензоата, α,α' -бис-(трет-бутилперокси-диизопропилбензола) и ди[1,3-диметил-3-(трет-бутилперокси)-бутил]карбоната и их комбинаций.

8. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что соагент выбирается из
10 триаллилцианурата, триаллилизотиоцианурата, три(метилаллил)изоцианурата, трис(диаллиламино)-s-триазина, триаллилфосфита, N,N-диаллилакриламида, гексааллилфосфорамиды, N,N,N',N'-тетраалкилтетрафталамида, N,N,N',N'-тетраалкилмалонамида, тривинилизоцианурата, 1,3,5-тривинил-триметилциклотрисилоксана и три(5-норборнен-2-метилена)цианурата и их комбинаций.

15 9. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что фторполимер выбирается из эластомеров и термопластов.

10. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R_f является фтором, и фторполимер содержит от примерно 90 до примерно 60 мол.% тетрафторэтилена.

11. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R_f является фтором, и фторполимер
20 содержит от примерно 15 до примерно 30 мол.% водородсодержащего олефина C_2-C_9 , каковым олефином факультативно является полипропилен.

12. Изделие, содержащее композицию по любому из вышеперечисленных пунктов, отличающееся тем, что композиция является отвержденной.

13. Отвержденная фторэластомерная композиция, содержащая продукты реакции:
25 а) сополимера, содержащего тетрафторэтилен и пропилен, имеющие, в среднем, два или более атома брома, включая более чем один концевой атом брома, на полимерную цепочку;

б) пероксидного катализатора отверждения; и

с) факультативно, сшивающего соагента;

30 где указанная композиция имеет величину усадки при отверждении, меньшую чем у сравниваемого сополимера, имеющего одинаковое соотношение сомономеров и имеющего, в среднем, менее двух атомов брома на полимерную цепочку.

14. Способ получения фторполимерной композиции, включающий:

а) смешивание;

35 (i) $CF_2=CF-R_f$, где R_f является фтором или перфторалкилом C_1-C_8 ;

(ii) по меньшей мере примерно 10 мольных процентов водородсодержащего олефина C_2-C_9 , основываясь на общем количестве молекул указанного $CF_2=CF-R_f$ и указанного олефина;

(iii) бромсодержащей соли;

40 (iv) факультативно, $CX_2=CX-R$, где каждый X является, независимо, атомом H, F или Cl, а R является галогеном или алкильной или алкенильной группой C_1-C_8 , которая может содержать одну или несколько эфирных связей;

(v) факультативно, бромсодержащего отверждающего мономера; и

(vi) инициатора полимеризации, факультативно выбранного из персульфата аммония; и

45 б) полимеризации указанной смеси,

в которой указанный фторполимер содержит в среднем два или более атомов брома, включая более чем один концевой атом брома на фторполимерную цепочку, и в которой фторполимер практически не содержит остатков вещества, использованного для передачи цепи.

50 15. Способ по п.14, отличающийся тем, что бромсодержащая соль выбирается из солей металлов Группы I или Группы II или их комбинаций, факультативно выбирается из KBr, FeBr₂, CuBr₂, NH₄Br или их комбинаций.

16. Способ по п.14 или 15, отличающийся тем, что включает смешивание пероксидного

катализатора отверждения и факультативное смешивание сшивателя с образующимся полимером, и факультативно включающий отверждение полимера для получения формованного изделия.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50