



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 378 294** (13) **C2**

(51) МПК

C08G 18/75 (2006.01)

C08F 14/18 (2006.01)

C08F 16/14 (2006.01)

C08F 16/32 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 236/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2005123864/04**, **28.07.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.07.2005

(30) Конвенционный приоритет:
30.07.2004 IT MI 2004 A 001571

(43) Дата публикации заявки: **10.02.2007**

(45) Опубликовано: **10.01.2010** Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 1148041 A2**, **24.10.2001**. **EP 0130052 A1**, **02.01.1985**. **IT 1264125 B1**, **16.09.1996**. **IT 1265461 B1**, **22.11.1996**. **US 4487903 A**, **11.12.1984**. **RU 2296774 C2**, **27.04.2004**. **RU 94010103 A1**, **10.11.1995**.

Адрес для переписки:
121087, Москва, а/я 33, В.В.Курышеву

(72) Автор(ы):

АПОСТОЛО Марко (ИТ),
ТРИУЛЦИ Франческо (ИТ),
ТОРТЕЛЛИ Вито (ИТ),
ГАЛИМБЕРТИ Марко (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

СОЛВЕЙ СОЛЕКСИС С.п.А. (ИТ)

(54) ПЕРФТОРЭЛАСТОМЕРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к перфторэластомерам, отверждаемым пероксидным способом. Перфторэластомеры имеют T_g ниже -10°C и количество концевых $-\text{COF}$ групп ниже, чем 0.05 ммоль/кг. Перфторэластомеры содержат: (А) от 1 до 100% мономера формулы $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ и (В) от 0 до 100% одного или более

перфторированных сомономеров, имеющих по меньшей мере одну ненасыщенность этиленового типа. Причем сомономер (В) является ТFE, или смесь сомономеров (В) содержит ТFE. Изделия из перфторэластомеров обладают улучшенными механическими свойствами и остаточной деформацией при сжатии и могут быть использованы при температуре ниже -10°C и до 300°C . 5 н. и 15 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 18/75 (2006.01)*C08F 14/18* (2006.01)*C08F 16/14* (2006.01)*C08F 16/32* (2006.01)*C08F 36/04* (2006.01)*C08F 214/26* (2006.01)*C08F 236/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005123864/04, 28.07.2005**(24) Effective date for property rights:
28.07.2005(30) Priority:
30.07.2004 IT MI 2004 A 001571(43) Application published: **10.02.2007**(45) Date of publication: **10.01.2010 Bull. 1**Mail address:
121087, Moskva, a/ja 33, V.V.Kuryshchev

(72) Inventor(s):

**APOSTOLO Marko (IT),
TRIULTsI Franchesko (IT),
TORTELLI Vito (IT),
GALIMBERTI Marko (IT)**

(73) Proprietor(s):

SOLVEJ SOLEKSIS S.p.A. (IT)**(54) PERFLUORO-ELASTOMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: perfluoro-elastomers have T_g below -10°C and amount of terminal $-\text{COF}$ groups less than 0.05 mmol/kg . Perfluoro-elastomers contain: (A) from 1% to 100% monomer of formula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ and (B) from 0% to 100% one or

more perfluorinated comonomers with at least one ethylene unsaturation. Comonomer (B) is TFE, or a mixture of comonomers (B) contains TFE.

EFFECT: improved mechanical properties and compression set.

5 cl, 18 ex, 1 tbl

Изобретение относится к перфторэластомерам, имеющим Tg (температура стеклования) ниже -10°C и улучшенную комбинацию механических свойств и остаточной деформации при сжатии в широком диапазоне температур, как при высоких, так и при низких температурах.

Более конкретно данное изобретение относится к перфторэластомерам, имеющим Tg ниже -10°C и существенно свободным от концевых -COF групп, причем эти группы не улавливаются рассмотренным ниже способом. Перфторэластомеры в соответствии с данным изобретением имеют улучшенную молекулярную массу, что показывает собственная вязкость, которые изготавливаются с помощью процесса полимеризации, имеющего повышенную производительность.

Хорошо известно, что перфторэластомеры представляют собой полимеры, широко используемые в аэрокосмической, нефтяной, химической промышленности и в производстве полупроводников благодаря комбинации их механических свойств и остаточной деформации при сжатии.

Однако требуется, чтобы эти полимеры имели комбинацию указанных выше свойств в широких пределах температур как при высоких, так и при низких температурах.

В уровне техники предлагались различные перфторэластомеры с комбинацией указанных выше свойств, которые особенно востребованы пользователями перфторэластомеров. Однако значение концевых -COF групп в перфторэластомерах не указывалось. Заявитель на основании глубоких исследований установил, что в том случае, когда в результате полимеризации получают полимеры, имеющие концевые -COF группы, перфторэластомеры не имеют высоких механических свойств и не обладают высокой эластичностью.

Различные перфторэластомеры, у которых температура стеклования указывается, известны из уровня техники. Однако с помощью известных из уровня техники решений не получают перфторэластомеров с комбинацией низкой Tg и улучшенными механическими свойствами и эластичностью при высоких и низких температурах.

В патенте US 3,132,123 описывается получение перфторалкилвиниловых эфиров, их гомополимеров и сополимеров с TFE (тетрафторэтилен). Гомополимеры получают в экстремальных экспериментальных условиях, используя давление при полимеризации от 4000 до 18000 атм. Описываемые виниловые эфиры имеют следующую формулу:



где R^0_{F} - перфторалкильный радикал преимущественно с 1-5 атомами углерода.

Исследования, проведенные заявителем, показали, что Tg гомополимера не очень низка и находится в диапазоне -6°C.

Патент US 3,450,684 относится к виниловым эфирам формулы:



где $\text{X}^0=\text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$, Н и n' может принимать значение от 1 до 20.

Сообщается также о гомополимерах, полученных УФ-поляризацией. Примеры сополимеров не характеризуются их механическими свойствами и эластичностью при низких температурах.

Патент US 3,635,926 относится к эмульсионной сополимеризации перфторвиниловых эфиров с TFE. Подчеркивается, что присутствие концевых -COF групп делает полимеры нестабильными. Об этом уже сообщалось в US 3,085,083 в отношении полимеризационных систем перфторвиниловых эфиров в растворителе.

Патент US 3,817,960 относится к получению и полимеризации перфторвиниловых

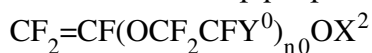
эфиров формулы:



где n может изменяться от 1 до 5. Синтез винилового эфира сложен. Не приводится данных, характеризующих свойства полученного продукта.

Патент US 3,896,179 относится к выделению "первичных" изомеров фторвиниловых эфиров, например $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, из соответствующих "вторичных", менее устойчивых полимеров $\text{CF}_3(\text{CF}_3)\text{CFOCF}=\text{CF}_2$. Последние являются нежелательными продуктами в отношении получения и низких характеристик получаемых полимеров.

Патент US 4,487,903 относится к получению фотоэластомерных сополимеров с использованием перфторвиниловых эфиров формулы:



где n^0 может принимать значение от 1 до 4; $\text{Y}^0=\text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{H}$; X^2 может быть $\text{C}_1\text{-C}_3$ перфторалкил, $\text{C}_1\text{-C}_3$ ω -гидроперфторалкил, $\text{C}_1\text{-C}_3$ ω -хлорперфторалкил.

Полимер содержит блок фторвиниловых эфиров в пределе от 15 до 50% молярных. Эти виниловые эфиры формируют сополимеры, имеющие при низких температурах свойства, которые выше, чем свойства указанных перфторэластомеров типа PVE (перфторпропилвиниловый эфир) и MVE. В этом патенте указывается на тот факт, что для достижения хороших свойств при низкой температуре требуется присутствие, по меньшей мере, двух эфирных связей в боковых цепях, примыкающих к двойной связи.

Кроме того, в этом патенте для значений n^0 более 4 трудно очистить мономеры, и эффект снижения Tg уменьшается. Кроме того, реактивность описанных виниловых эфиров очень низка, и трудно получать полимеры, имеющие большую молекулярную массу и способные обладать эластичностью для указанных назначений. Приводится пример сополимера TFE/перфторвиниловый эфир ($n^0=2$), 31/69% по массе, с Tg -32°C . Однако этот полимер получают за очень долгий промежуток времени протекания реакции (96 часов полимеризации). В этом случае также не приводятся характеристические данные отвержденного эластомера.

В EP 130,052 описывается полимеризация перфторвинилового полиэфира (PVPE), в результате которой получают аморфные перфторполимеры, имеющие Tg в пределах от -15 до -100°C . В этом патенте описываются сополимеры и тройные полимеры TFE и MVE с виниловыми эфирами (PVPE) формулы:



где n''' находится в пределе от 3 до 30, а R^0_{F} является перфторалкилом. В связи с трудностями очистки используемые виниловые эфиры являются смесью виниловых эфиров с различными значениями n''' . В соответствии с этим патентом наибольший эффект снижения Tg достигается в тех случаях, когда n''' равен или более 3, преимущественно более 4. В соответствии с примерами полимеризации, описанными в указанном патенте, конечная масса полимера, кроме обработки нагревом и в вакууме, должна затем промываться фреоном ® TF для того, чтобы удалить весь непрореагировавший мономер (PVPE). Судя по этому примеру, реактивность всех описанных мономеров (PVPE) низкая.

Патент US 4,766,190 относится к полимеризации перфторвиниловых полиэфиров (PVPE), аналогичных тем, которые рассматриваются в US 4,487,903 с TFE и небольшим в процентном отношении содержанием перфторпропена для улучшения механических свойств получаемых полимеров.

Патент US 5,401,818 относится к получению перфторвиниловых эфиров формулы:



(где R_f^1 является C_1 - C_3 перфторалкильным радикалом и m' - целое число от 1 до 4) и соответствующих сополимеров, имеющих улучшенные свойства при низких температурах. Получение указанных перфторвиниловых эфиров проходит через 7 стадий, из которых некоторые имеют очень низкий выход, а также включают фторирование элементарным F_2 .

Тем не менее, реактивность указанных перфторвиниловых эфиров остается низкой.

Другие проблемы, отмеченные в документах из уровня техники, относятся к низкой реактивности перфторвиниловых эфиров, в связи с чем необходимо извлекать из полученных продуктов непрореагировавшие мономеры (английский патент GB 1,514,700), а также решать проблемы стабильности полимеров, имеющих концевые -C(O)F группы (US 3,635,926). Последние могут далее трансформироваться с помощью подходящих реагентов с целью повышения стабильности полимеров (EP 178,935).

Перфтороксиполвиниловые эфиры используются также для придания резинам требующихся свойств при низких температурах и, в частности, для снижения температуры стеклования.

При увеличении перфтороксиполвиниловых блоков снижается T_g сополимеров, но в то же время реактивность винилового эфира значительно понижается, и получение полимеров с достаточно большой молекулярной массой и хорошими свойствами становится очень трудно или вообще невозможно. Отмеченные ранее проблемы удаления непрореагировавших мономеров из полученных полимеризацией продуктов или из самого полимера остаются (US 4,487,903 - EP 130,052).

Аморфные TFE сополимеры с перфторметилвиниловым эфиром имеют T_g около 0°C или немного ниже (Maskornik, M. et al. "ECD-006 Fluoroelastomer - A high performance engineering material", Soc. Plast. Eng. Tech. Pao. (1974), 20, 675-7).

Экстраполированное значение T_g для гомополимера MVE составляет около -5°C (J. Macromol. Sci.-Phys., B1 (4), 815-830, Dec. 1967).

Известны другие патенты, описывающие виниловые эфиры для получения фторэластомеров (см. патент US 6,255,536 и WO 99/48,939).

Патентная заявка EP 1,308,467 описывает перфторэластомеры, содержащие фторалкоксивиниловые эфиры формулы $CFX_A=CX_AOCF_2OR_A$, где $X_A=F, H$; R_A - C_2 - C_6 перфторалкил, перфтороксиполвинил или C_5 - C_6 циклический (пер)фторалкил. В частности, описываются следующие перфторалкоксивиниловые эфиры: $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (MOVE 1) и $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (MOVE 2). В Примерах описываются перфторэластомеры, содержащие не более 40% указанных перфторалкоксивиниловых эфиров. MOVE перфторэластомеры с TFE содержат концевые -COF группы (см. сравнительные Примеры). Для приготовления полимерных композиций, содержащих TFE в количестве, ниже или равном 60% в молярном отношении, необходимо проводить полимеризацию в течение длительного времени. С промышленной точки зрения это представляет собой недостаток, так как производительность ухудшается.

Процессы для удаления или сокращения содержания концевых -COF групп или другого типа концевых групп в перфторэластомерах описываются в уровне техники (см., например, патентную заявку EP 1,256,591). Если концевые -COF группы ликвидируются сразу после получения, это приводит к ряду преимуществ при использовании, например, когда перфторированные аморфные полимеры применяются

в оптических целях. Однако механические свойства после такой обработки не улучшаются, и потому не решается техническая проблема получения перфторэластомеров, имеющих улучшенную комбинацию механических свойств и остаточной деформации при сжатии в широких пределах высоких и низких температур.

Ощущается потребность в получении перфторэластомеров, имеющих следующую комбинацию свойств:

- Tg ниже -10°C, преимущественно ниже -20°C, более преимущественно ниже -40°C;
- существенно свободные от концевых -COF групп, причем указанные группы не

улавливаются способом, указанным ниже;

- улучшенная молекулярная масса, определяемая по более высокой внутренней вязкости;

- улучшенные механические свойства и остаточная деформация при сжатии в широких пределах как высоких, так и низких температур;

- улучшенная производительность процесса получения перфторэластомеров, выраженная через величину (масса полимера в кг/час × литр воды).

Заявитель неожиданно и к его удивлению открыл перфторэластомеры, имеющие удивительно улучшенную комбинацию рассмотренных выше качеств.

Целью данного изобретения являются перфторэластомеры, отверждаемые пероксидным путем, имеющие температуру стеклования ниже -10°C, преимущественно ниже -20°C, более преимущественно ниже -30°C, особенно преимущественно ниже -40°C, и имеющие количество концевых -COF групп ниже, чем уровень чувствительности описанного ниже метода: в конце полимеризации полимер изолируется коагуляцией с помощью замораживания и последующего размораживания; он промывается дважды деминерализованной водой и высушивается в печи до достижения постоянного веса; концевые -COF группы определяются ФТ-ИК спектроскопией, когда на полимерной пленке, имеющей толщину от 50 до 300 микрон, проводится сканирование между 4000 и 400 см⁻¹, пленка выдерживается в течение 12 часов в атмосфере, насыщенной парами аммиака, и ведется запись ИК-спектра в тех же условиях, в которых получался первоначальный ИК-спектр; обрабатываются оба спектра, вычитая из сигналов спектра необработанного образца (первоначальный спектр) соответствующие сигналы спектра образца после обработки парами аммиака, получают спектр "различия", нормализованный следующим уравнением:

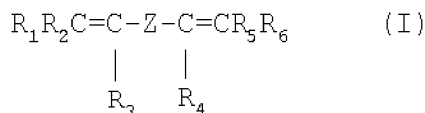
"Спектр различия"

[масса пленки(г) / площадь пленки(см²)]

измеряются оптические плотности, относящиеся к концевым -COF группам, прореагировавшим с парами аммиака; оптические плотности преобразовываются в ммоль/кг полимера, используя коэффициент удаления, указанный в Таблице 1, страница 73 отчета М. Pianca и др. "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (использован здесь в качестве ссылки); полученные значения выражают концентрацию остаточных концевых -COF групп в ммоль концевых -COF групп на кг полимера: в спектре перфторэластомера не отслеживается линий, относящихся к концевым -COF группам (1900-1830 см⁻¹) при пределе чувствительности метода 0.05 ммоль/кг.

Более точно количество концевых -COF групп в полимере определяется на ФТ-ИК оборудовании Nicolet® Nexus (256 сканирований, разрешение 2 см⁻¹).

Перфторэластомеры в соответствии с данным изобретением содержат также блоки, извлекаемые из бис-олефинов общей формулы:



где

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$, равные или отличающиеся друг от друга, представляют Н или C_1-C_5 алкилы;

Z представляет C_1-C_{58} линейный или разветвленный алкилен или циклоалкиленый радикал, необязательно содержащий атомы кислорода, преимущественно, по меньшей мере, частично фторированный, или (пер)фторполиоксиалкиленый радикал, как тот, который описан в патенте ЕР 661,304, выданном на имя заявителя.

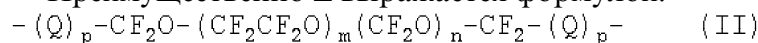
Количество бис-олефинов обычно составляет от 0.01 до 1.0% молярных, преимущественно от 0.03 до 0.5% молярных и еще более преимущественно от 0.05 до 0.2 молей на 100 молей приведенных выше мономерных блоков, составляющих структуру перфторэластомера; полная сумма мономеров составляет 100%.

В формуле (I) Z преимущественно является C_4-C_{12} , более преимущественно C_4-C_8 , перфторалкиленовый радикал, в то время как $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ являются преимущественно водородом.

Когда Z является (пер)фторполиоксиалкиленом, он может включать блоки, выбранные из следующих:

$-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF(CF_3)O-$, $-CFX_1O-$, где $X_1=F, CF_3$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2-CH_2CH_2O-$, $-C_3F_6O-$.

Преимущественно Z выражается формулой:



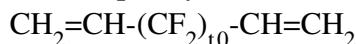
где Q является C_1-C_{10} алкиленовым или оксиалкиленовым радикалом; $p=0$ или 1; m и n - такие числа, что отношение m/n находится в пределах между 0.2 и 5, и молекулярная масса указанного (пер)фторполиоксиалкиленового радикала находится в пределах 500-10,000, преимущественно 700-2,000.

Преимущественно Q выбирается из:

$-CH_2OCH_2-$; $-CH_2O(CH_2CH_2O)_sCH_2-$, где $s=1-3$.

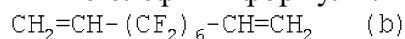
Бис-олефины формулы (I), где Z является алкиленом или циклоалкиленом, могут получаться в соответствии с описанием в литературе, например, у И.Л.Кнуньянц и др. в Изв. Акад. наук СССР, сер. Химия, 1964(2), стр.384-6. Бис-олефины, содержащие структуры (пер)фторполиоксиалкилена, описаны в патенте US 3,810,874.

Более преимущественно бис-олефины имеют формулу:



где $t0$ - целое число от 6 до 10.

Бис-олефины формулы:



являются особенно преимущественными.

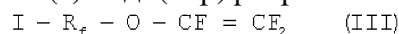
Перфторэластомеры в соответствии с данным изобретением отверждаются пероксидным путем. По этой причине отвержденные перфторэластомеры по данному изобретению преимущественно содержат йод и/или бром, более преимущественно, йод в количествах, обычно находящихся в пределах от 0.001% до 5% по массе в отношении к полной массе полимера. Атомы йода могут находиться внутри цепи и/или в концевом положении.

Для введения атомов йода и/или брома в цепь проводится сополимеризация

основных мономеров фторэластомера с подходящими фторированными сомономерами, содержащими йод и/или бром (мономеры при отверждении) (см., например, патенты US 4,745,165, US 4,831,085, US 4,214,060, EP 683,149). Указанный фторированный сомономер, содержащий йод, может выбираться, например, из

5 следующих соединений:

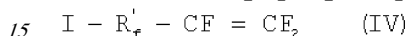
(а) йодо(пер)фторалкил-перфторвиниловый эфир формулы:



где R_f - C_1 - C_{12} (пер)фторалкилен, необязательно содержащий хлор и/или атомы

10 кислорода эфира;
например: $ICF_2-O-CF=CF_2$, $ICF_2CF_2-O-CF=CF_2$, $ICF_2CF_2CF-O-CF=CF_2$, $CF_3CFICF_2-O-CF=CF_2$, и подобные им;

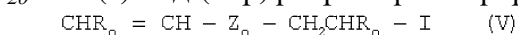
(b) йод-(пер)фторолефины формулы:



где R'_f - C_1 - C_{12} (пер)фторалкилен, необязательно содержащий атомы хлора;

например: йодтрифторэтилен, 1-йод-2,2-дифторэтилен, йод-3,3,4,4-тетрафторбутан-1, 4-йод-перфторбутан-1, и подобные им.

(с) йод-(пер)фторолефины формулы:



где $R_o = H$ или $-CH_3$; Z_o - C_1 - C_{18} линейный или разветвленный (пер)фторалкилен, необязательно содержащий один или более атомов кислорода, или (пер)фторполиоксиалкилен, определенный выше.

25 Другими йодированными сополимерами при отверждении являются йодфторалкилвиниловые эфиры (см. патенты US 4,745,165 и US 4,564,662).

Кроме или в дополнение к йодированным сомономерам, перфторэластомер может содержать атомы йода в концевой позиции, получаемые из подходящего

30 йодированного цепного трансферного агента, вводимого в реакционную среду во время приготовления полимера, как описано в патенте US 4,501,869. Указанные трансферные агенты имеют формулу $R_f^A(I)_x$, где R_f^A - радикал C_1 - C_{12} (пер)фторалкил, необязательно содержащий атомы хлора, а $x=1$ или 2.

35 Указанный трансферный агент может выбираться, например, из: CF_2I_2 , $I(CF_2)_6I$, $I(CF_2)_4I$, CF_2SI , CF_3CFICF_2I , и им подобных.

Для йода, вводимого в качестве цепной концевой группы путем добавления йодированного цепного трансферного агента, как упомянутый выше (см.,

40 например, US 4,243,770 и US 4,943,622).

Возможно также использовать в качестве цепных трансферных агентов йодиды щелочных или щелочноземельных металлов в соответствии с патентной заявкой EP 407,937.

В комбинации с цепными трансферными агентами, содержащими йод, могут

45 использоваться другие известные в уровне техники цепные трансферные агенты, как этилацетат, диэтилмалонат, и т.п.

Количество йода в концевой позиции перфторэластомера обычно составляет между 0.001% и 3%, преимущественно между 0.01% и 1% по массе в отношении к массе фторэластомера (см. US 4,035,565 и US 4,694,045).

50 Кроме того, отвержденные перфторэластомеры могут также содержать, кроме йода или в комбинации с ним, бром в цепи или в концевой позиции. Бром может вводиться в цепь с помощью известной технологии (см., например, US 4,035,565, US

4,745,165, EP 199,138) или как концевой бром, как описывается в US 4,501,869.

Преимущественно перфторэластомеры содержат атомы йода в цепи и/или в концевой позиции.

Необязательно перфторэластомеры по данному изобретению содержат в смеси полукристаллический (пер)фторполимер в количестве в процентах по массе, соотнесенных с полной сухой массой смеси перфторэластомер + полукристаллический (пер)фторполимер, от 0 до 70%, преимущественно от 0 до 50%, еще более преимущественно от 2 до 30% по массе.

Под понятием полукристаллический (пер)фторполимер имеется в виду (пер)фторполимер, который имеет не только температуру стеклования T_g , но и, по меньшей мере, одну температуру плавления кристаллов.

Полукристаллический (пер)фторполимер состоит из тетрафторэтиленовых (TFE) гомополимеров или TFE сополимеров с одним или более мономерами, содержащими, по меньшей мере, один ненасыщенный этиленового типа, в количестве от 0.01 до 10% молярных, преимущественно от 0.05 до 7% молярных.

Указанные сомомеры, имеющие этиленовую ненасыщенность, могут быть как гидрированного, так и фторированного типа. Среди гидрированных можно указать этилен, пропилен, акриловые мономеры, например, метилметакрилат, (мет)акриловая кислота, бутилакрилат, гидроксиэтилгексилакрилат, стироловые мономеры.

Среди фторированных сомономеров можно назвать:

- C_3-C_8 перфторолефины, как гексафторпропен (HFP), гексафторизобутан;

- C_2-C_8 гидрированные фторолефины, как винилфторид (VF), винилидинфторид (VDF), трифторэтилен, перфторалкилэтилен $CH_2=CH-R_f$, где R_f - C_1-C_6 перфторалкил;

- C_2-C_8 хлор- и/или бром- и/или йод-фторолефины, как хлортрифторэтилен (CTFE);

- $CF_2=CFOR_f$ (пер)фторалкилвиниловые эфиры (PAVE), где R_f - C_1-C_6 (пер)фторалкил, например, CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;

- $CF_2=CFOX$ (пер)фтороксиалкилвиниловые эфиры, где $X=C_1-C_{12}$ алкил, или C_1-C_{12} оксиалкил или C_1-C_{12} (пер)фтороксиалкил, имеющий одну или более эфирных групп, например, перфтор-2-пропоксипропил; фтордиоксола, преимущественно перфтордиоксола.

PAVEы, в частности перфторметил-, этил-, пропилвиниловый эфир и фтордиоксола, преимущественно перфтордиоксола, являются преимущественными сомономерами.

Когда перфторэластомеры по данному изобретению содержат полукристаллические (пер)фторполимеры, проводится смешивание в желательном соотношении латекса перфторэластомера с латексом полукристаллического перфторполимера, а затем проводится со-коагуляция полученной смеси так, как описано в US 6,395,834 и US 6,310,142.

В другом варианте полукристаллический (пер)фторполимер может полимеризоваться, а затем перфторэластомер полимеризуется на частицах (пер)фторполимера. Таким образом получают структуру, состоящую из ядер и оболочек.

Заявитель обнаружил, что когда концевые -COF группы в перфторполимере после полимеризации существенно отсутствуют при обнаружении изложенным выше методом анализа, получается наилучшая комбинация механических свойств и

остаточной деформации при сжатии в широком диапазоне температур как при высоких, так и при низких температурах.

Другим объектом данного изобретения являются композиции, которые включают:

- перфторэластомеры по данному изобретению, имеющие концевые -COF группы в количестве менее чем 0.05 ммоль/кг и Tg, как она была определена выше,

и

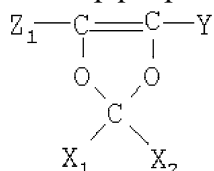
- перфторэластомеры, получаемые из полимеров, содержащих концевые -COF группы в количестве более 0.05 ммоль/кг при условии, что количество

перфторэластомера по данному изобретению составляет, по меньшей мере, 5-10% по массе, преимущественно 20-40% по массе, более преимущественно 50% по массе в отношении полной массы перфторэластомеров в композиции.

Эти композиции могут быть получены различными путями. Например, когда мономеры, приносящие концевые -COF группы, используются в полимеризации для получения улучшенных свойств в соответствии с данным изобретением, проводится частичная полимеризация мономеров в отсутствие тех мономеров, которые приносят концевые -COF группы, чтобы получить определенное количество полимера, существенно свободного от концевых -COF групп, что позволяет получить комбинацию с указанными выше свойствами. Например, полимер, полученный при такой полимеризации части исходного материала, проведенной в отсутствие мономеров, дающих концевые -COF группы, должен составлять, по меньшей мере, 5-10% по массе, преимущественно 20-40% по массе, более преимущественно 50% по массе в отношении окончательной массы полимера. В альтернативном процессе полимеры по данному изобретению, существенно свободные от концевых -COF групп, смешиваются с полимерами, содержащими концевые -COF группы в указанных выше отношениях.

Перфторэластомеры, содержащие концевые -COF группы в количестве, более 0.05 ммоль/кг, содержат сомомеры, выбранные из следующих соединений:

- перфтордиоксолы, преимущественно имеющие следующую формулу:



где

Y=F, ORf₁, Rf₁, являющийся C₁-C₅ перфторалкилом, преимущественно Rf₁=CF₃;

X₁ и X₂ - одинаковые или отличающиеся друг от друга, выбираются из F и CF₃, преимущественно F;

Z₁ выбирается из F, Cl, преимущественно F;

- перфторалкилвиниловые эфиры формулы CF₂=CFORf, где Rf является C₃ перфторалкилом;

- CF₂=CFOXa перфтороксиалкилвиниловые эфиры, где Xa является C₃-C₁₂ перфтороксиалкилом, имеющим одну или более эфирных групп, например, перфтор-2-пропоксипропил;

- перфторвиниловые эфиры (MOVE) общей формулы CFX_{A1}=CX_{A1}OCF₂OR_{A1} (A-1),

где R_{A1} - C₂-C₆ линейная, разветвленная или c₅-c₆ циклическая перфторалкильная группа, или C₂-C₆ линейная или разветвленная, когда это возможно,

перфторалкильная группа, содержащая от одного до трех атомов кислорода; X_{A1}=F;

соединения общей формулы: $\text{CFX}_{A1}=\text{CX}_{A1}\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{A1}$ (A-II), где $\text{Y}_{A1}=\text{F}$, преимущественно OCF_3 ; в частности (MOVE 1) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (A-III) и (MOVE 2) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (A-IV).

5 Отверждаемые перфторэластомеры в соответствии с данным изобретением преимущественно содержат следующие мономеры (в молярных процентах):

А) от 1 до 100%, преимущественно от 5 до 100%, мономера формулы:
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ (a)

10 В) один или более перфторированных сомономеров, имеющих, по меньшей мере, одну ненасыщенность этиленового типа, от 0 до 99%, преимущественно от 0 до 95%; сумма молярных процентов мономеров составляет 100%; при условии, что если сомономер В) является TFE или смесь сомономеров В) содержит TFE, количество TFE должно быть таким, чтобы полимер являлся эластомерным; количество
 15 концевых -COF групп является таким, как указано выше.

Указанные перфторэластомеры преимущественно содержат один бис-олефин.

Более точно количество концевых -COF групп в полимере определяется с использованием ФТ-ИК прибора Nicolet® Nexus (256 сканирований, разрешение 2
 20 cm^{-1}).

Эластомерные полимеры в соответствии с данным изобретением представляют собой полимеры, которые при использовании DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия) не показывают пиков плавления, так как кристаллическая часть существенно отсутствует.

25 Когда сополимер не содержит других сомономеров (В), кроме TFE, количество мономеров формулы (a) обычно более 15% молярных, чтобы получить эластомерные полимеры.

Сомомомеры В) выбираются из следующих соединений:

30 - C_2 - C_8 перфторолефины, например, TFE, гексафторпропен;
 - перфторалкилвиниловые эфиры формулы $\text{CF}_2=\text{CFORf}$, где Rf является C_1 - C_2 перфторалкилом, преимущественно $\text{Rf}=\text{CF}_3$.

Тетрафторэтилен (TFE) и/или перфторметилвиниловый эфир (MVE) являются
 35 преимущественными сомономерами В).

Преимущественными композициями (в молярных %) являются следующие, причем сумма молярных процентов мономеров равна 100%; более преимущественно указанные композиции содержат бис-олефин:

мономер формулы (a): 100%; преимущественно мономер формулы (a):
 40 99.0%-99.99%, бис-олефин формулы (b) 1%-0.01%; более преимущественно мономер формулы (a): 99.90%-99.99%, бис-олефин формулы (b) 0.1%-0.01%;
 мономер формулы (a): 15-40%, TFE: 60-85%; преимущественно мономер формулы (a): 18-30%, TFE: 69-81.99%, бис-олефин формулы (b) 1-0.01%;
 45 мономер формулы (a): 40-99%, TFE: 1-60%; преимущественно мономер формулы (a): 39-98.99%, TFE 1-60%, бис-олефин формулы (b) 1-0.01%;
 мономер формулы (a): 5-40%, MVE: 5-30%, TFE: 50-85%; преимущественно мономер формулы (a): 5-40%, MVE: 5-30%, TFE: 50-85%, бис-олефин формулы (b) 1-0.01%;
 мономер формулы (a): 40-99%, MVE: 5-30%, TFE: 1-60%; преимущественно мономер
 50 формулы (a): 40-99%, MVE: 5-30%, TFE: 1-60%, бис-олефин формулы (b) 1-0.01%.

Как уже было сказано, перфторэластомеры по данному изобретению имеют улучшенную комбинацию указанных выше свойств.

Перфторэластомеры по данному изобретению показывают высокую эластичность

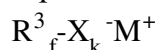
при низких температурах, как, например, определяется значениями TR10 и TR70 (ASTM D 1329).

Перфторэластомеры по данному изобретению по сравнению с перфторэластомерами, известными в уровне техники, имеют T_g ниже -10°C , при сравнении, проводящемся с известными перфторэластомерами, имеющими такую же T_g , показывают улучшенные механические свойства и остаточную деформацию при сжатии и более высокую устойчивость при высоких температурах. При сравнении, проведенном с перфторэластомерами, основанными на перфторметилвиниловых эфирах (это наиболее широко продающиеся перфторэластомеры), перфторэластомеры по данному изобретению показали более низкую T_g и улучшенные свойства при низких температурах, что подтверждается значениями TR.

Заявитель неожиданно и к его удивлению обнаружил, что перфторэластомеры по данному изобретению получают с высокой полимеризационной кинетикой, а потому возможно получать гомополимеры и сополимеры, имеющие большую молекулярную массу. Перфторэластомеры по данному изобретению могут производиться с большим выходом, и потому извлечение непрореагировавших мономеров в конце полимеризации не имеет смысла. Это позволяет упростить конструкцию производящей установки, т.к. нет необходимости применять дорогие способы извлечения непрореагировавших мономеров.

Получение перфторэластомеров по данному изобретению осуществляется полимеризацией мономеров в водной эмульсии в присутствии эмульсии, дисперсии или микроэмульсии перфторполиоксиалкиленов в соответствии с патентами US 4,789,717 и US 4,864,006. Преимущественно синтез проводится в присутствии микроэмульсии перфторполиоксиалкиленов.

В соответствии с хорошо известными в уровне техники способами используются радикалы-инициаторы, например, персульфаты, перфосфаты, пербораты или перкарбонаты щелочи или аммония, необязательно в комбинации с солями железа, меди или серебра, или других легко окисляющихся металлов. В реакционной среде необязательно также присутствуют поверхностно-активные вещества различных типов, среди которых особым преимуществом обладают фторированные поверхностно-активные вещества формулы:



где R_f^3 - цепь C_5-C_{16} (пер)фторалкила или (пер)фторполиоксиалкила, X_k^- представляет -COO T^- или -SO $_3^-$, M^+ выбирается из: H^+ , NH_4^+ или иона щелочного металла. Среди наиболее обычно применяемых мы можем привести перфтороктаноат аммония, (пер)фторполиоксиалкилены, заканчивающиеся одной или более карбоксильными группами, и т.п. (см. патенты US 4,990,283 и US 4,864,006).

Реакция полимеризации обычно проводится при температурах между 25 и 150°C и при давлении между атмосферным и до 10 МПа.

В замену или в комбинации с цепными трансферными агентами, содержащими йод и/или бром, могут использоваться другие цепные трансферные агенты, известные из уровня техники, такие, как этилацетат, диэтилмалонат, этан и т.п.

Как сообщалось ранее, перфторэластомеры по данному изобретению отверждаются пероксидным путем.

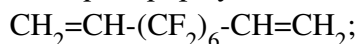
При пероксидном отверждении преимущественно перфторэластомер содержит в цепи и/или в концевой позиции макромолекулу йода и/или атомы брома.

К отверждающей смеси добавляются следующие компоненты:

- пероксиды, способные выделять радикалы при нагревании, например диалкилпероксиды, в частности ди-тербутилпероксид и 2,5-диметил-2,5-ди(тербутилперокси)гексан; диалкиларилпероксиды, как, например, дикумилпероксид; дибензоилпероксид; дитербутилпербензоат;
 5 ди[1,3-диметил-3-(тербутилперокси)бутил]-карбонат. Другие пероксидные системы описаны, например, в Европейских патентных заявках EP 136,596 и EP 410,351.

Количество пероксида обычно составляет от 0.5 до 10% по массе в отношении к массе полимера, преимущественно 0.6-4% по массе;

10 - отверждающие соагенты, применяющиеся обычно в количестве между 0.5 и 10%, преимущественно между 1 и 7% по массе в отношении к массе полимера; среди них обычно используются бис-олефины формулы (I); триалил-цианурат, триалил-изоцианурат (ТАИС), трис-(диалиламин)-s-триазин; триалилфосфит; N,N-диалил-акриламид; N,N,N',N'-тетралил-малонамид; тривинилизоцианурат; и
 15 4,6-тривинилметил-трисилоксан, и т.п.; особенно предпочтительны ТАИС и бис-олефин формулы:



необязательно

20 - соединение металла в количестве от 1 до 15%, преимущественно от 2 до 10% по массе в отношении к массе полимера, которое выбирается из оксидов или гидроксидов двухвалентных металлов, например, Mg, Zn, Ca или Pb, необязательно комбинируется с солью слабой кислоты, как стеараты, бензоаты, карбонаты, оксалаты или фосфиты Ba, Na, K, Pb, Ca;

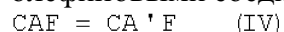
25 - другие обычные добавки, как минеральные наполнители, полукристаллические фторполимеры в порошке, пигменты, антиоксиданты, стабилизаторы и т.п.

Полукристаллические (пер)фторполимеры, необязательные компоненты настоящего изобретения получают при использовании методов полимеризации
 30 эмульсии или микроэмульсии, описанных выше для перфторэластомеров по данному изобретению.

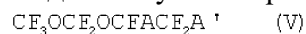
Мономер формулы (a) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, используемый в полимерах по данному изобретению, может получаться синтезом, включающим следующие этапы:

35 I - получение фторформы CF_3OCOF ;

II - реакция в жидкой фазе фторформы CF_3OCOF с элементарным фтором и олефиновыми соединениями, имеющими формулу:



для получения фторгалогенового эфира формулы:



40 где A и A', одинаковые или различающиеся, являются H, Cl или Br, при условии, что оба не являются H; температура реакции фторирования может находиться в пределах от -120 до -20°C, преимущественно от -100 до -40°C; необязательно проходит в
 45 присутствии перфторированного растворителя, жидкого и инертного в условиях данной реакции; фтор может необязательно быть разбавлен неактивным газом, например азотом или гелием;

III - удаление заместителей A и A' из фторгалогенового эфира (V) путем дегалогенизации, когда A или A' является водородом, а другой радикал - галогеном;

50 фторформу CF_3OCOF этапа I можно получать с высокой конверсией и селективностью термической реакцией в газовой фазе CF_3OF (фторокси-перфторметан) с CO в реакторе при температуре, поддерживаемой в пределах между 80 и 250°C,

преимущественно между 120 и 230°C, более преимущественно между 150 и 200°C.

Используемые реакции дегалогенизации или дегидрогалогенизации хорошо известны в уровне техники.

Молярное отношение $\text{CF}_3\text{OF}/\text{CO}$ находится в пределах между 0.1 и 10, преимущественно между 0.2 и 5, более преимущественно между 0.5 и 2.

Пергалогенизированный растворитель, необязательно используемый на этапе II, преимущественно является органическим соединением, содержащим фтор и/или хлор, необязательно один или более атомов кислорода в цепи и/или аминные группы в качестве концевых групп.

Когда пергалогенизированный растворитель перфторируется, он может, например, выбираться из перфторуглеродов, перфторэфиров, перфторполиэфиров, перфтораминов или соответствующих смесей.

Реакционная смесь, содержащая CF_3OSOF этапа I, может подаваться непосредственно, без разделения компонентов смеси, в другой реактор для осуществления реакции этапа II. Процесс получения мономера этапа I, начиная с CF_3OF , является особенно простым и эффективным. Как указывалось, преобразование CF_3OF и селективность по отношению к CF_3OSOF являются высокими (см. Примеры).

На этапе I за счет увеличения температуры в пределах 80-250°C преобразование увеличивается, и в то же время существенно поддерживается высокая селективность.

В другом варианте CF_3OSOF этапа I может получаться фотохимическим способом, в жидкой фазе, вводом двух реагентов, как описано выше, в реактор, оборудованный ртутной УФ-лампой высокого давления, установленной в охлаждаемом кварцевом корпусе, погруженном в реакционную смесь при температуре между 0 и 100°C, преимущественно между 20 и 50°C.

Было установлено, что реакция формирования фторформы фотохимическим путем имеет высокую селективность, и получается более высокий выход по сравнению с такой же реакцией, проводимой в газовой фазе.

Реакция фотохимическим способом проводится в присутствии инертного перфторированного растворителя, находящегося в жидком состоянии в условиях проведения реакции.

Преимущественно перфторированный растворитель выбирается из перфторуглеродов, перфторполиэфиров, перфторированных третичных аминов, фторхлоруглеродов или их смесей.

Когда преобразование CF_3OF неполное, газовый поток, выходящий из реактора, содержит смесь, сформированную из продукта реакции вместе с непреобразованными CO и CF_3OF . Последний компонент может быть удален пропусканием газового потока через холодную ловушку, содержащую фторированный олефин, например, $\text{CFCl}=\text{CFCl}$, а затем отделением CF_3OSOF фракционной дистилляцией.

В другом варианте реакционная газовая смесь, содержащая продукты реакции, сформированные на этапе I, охлаждается до получения конденсата фторформы, отделяя CF_3OF и CO , которые могут возвращаться в реактор.

Преимущественно этап I проводится путем реакции фторокси перфторметана и оксида углерода при температурах от 80 до 250°C.

Преимущественно реактор, используемый на этапе I, выполняется из стекла, инертных перфторированных пластиков, как, например, PTFE, PFA, металлических

сплавов, например, AISI 316, преимущественно покрытых стеклом или перфорированными пластиками. Более преимущественно в качестве материалов использовать стекло и фторированные пластики.

Перфторэластомеры по данному изобретению, как указывалось, обладают улучшенной комбинацией механических свойств, включая модуль упругости, прочность при разрыве, деформацию при разрыве, эластомерных свойств, выраженных деформацией при сжатии, и термостойкости; и одновременно они обладают указанными выше свойствами даже при низких температурах.

Перфторэластомеры по данному изобретению используются для производства изделий, использующихся при температурах от -10 до 300°C, имеющих улучшенные механические и эластомерные свойства.

Приведенные далее Примеры иллюстрируют, но не ограничивают, настоящее изобретение.

ПРИМЕРЫ

Аналитические методы

Определение T_g полимера

T_g определялась DSC анализом в соответствии с методом ASTM D 3418. Значения T_g, которые приводятся в Примерах, представляют собой средние значения.

Определение внутренней вязкости

Внутренняя вязкость определялась в перфторгептане при температуре 30°C.

Определение полярных концевых -COF групп

В конце полимеризации полимер изолируется коагуляцией заморозкой при -20°C и последующим размораживанием при комнатной температуре до получения суспензии, в которой полимер осаждается на дно; он промывается дважды в деминерализованной воде и высушивается в печи при 90°C до получения постоянного веса (около 12 часов); концевые -COF группы определяются ФТ-ИК-спектроскопией с использованием прибора Nicolet® Nexus ФТ-ИК (256 сканирований, разрешение 2 см⁻¹) на пленке полимера, имеющей толщину от 50 до 300 микрон, сначала проводится сканирование от 4000 до 400 см⁻¹, пленка выдерживается в течение 12 часов в атмосфере, насыщенной парами аммиака, и в конце регистрируется ИК-спектр в тех же условиях, когда получают начальный ИК-спектр; обрабатывают два спектра путем вычитания из сигналов спектра, относящегося к необработанному образцу (начальный образец), соответствующих сигналов спектра образца после обработки парами аммиака и получают спектр "различия", нормализуемый следующим уравнением:

"Спектр различия"

[масса пленки(г) / площадь пленки(см²)]

измеряется оптическая плотность, относящаяся к концевым -COF группам, реагирующим с парами аммиака; оптическая плотность преобразуется в ммоль/кг полимера с использованием молярного коэффициента удаления -COF групп при 1884 см⁻¹, равный 215 литрам/(моль × см), как показано в Таблице 1 на стр. 77 сообщения M. Pianca и др. "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (используется здесь в качестве ссылки); найденные значения выражают концентрацию остаточных концевых -COF групп, как ммоль концевых -COF групп/кг полимера: в спектре перфторэластомеров не обнаруживается линий, относящихся к -COF группам (1900-1830 см⁻¹), предел чувствительности метода 0.05 ммоль/кг.

Определение вязкости по Муни

Вязкость по Муни (1+10' при 121°C) определяется по методу ASTM D 1646.

Определение остаточной деформации при сжатии

Остаточная деформация при сжатии определяется по методу ASTM D 395.

Определение TR

TR-тест проводится по методу ASTM D 1329.

5

ПРИМЕР А

Получение CF_3OCOF с помощью термической реакции при 170°C в реакторе из стекла

10

Используется трубчатый стеклянный реактор, имеющий внутренний диаметр 55.6 мм и длину 510 мм, наполненный стеклянными бхб кольцами Рашига (свободный внутренний объем 842 мл), с поддержанием термостатического режима с помощью электрических сопротивлений.

15

В реактор, в котором поддерживается температура 170°C , в течение 5 часов вводится газовый поток CF_3OF (1.5 литр/час), синтезированного, как описывается в патенте US 4,400,872, и одновременно подается поток CO (1.5 литр/час). Поток, выходящий из реактора, непрерывно анализируется с помощью газового хроматографа.

20

Поток, получаемый из реактора, конденсируется, за исключением CO , в ловушке, в которой поддерживается -110°C , содержащей 15 г $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ (А 1112), так что остаток CF_3OF реагирует с олефином с получением $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$.

25

После фракционной дистилляции результирующей смеси получают 33.9 г CF_3OCOF чистотой 99,8% (молярный выход на введенный CF_3OF равен 76.5%); 12.3 г $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$; 3.4 г COF_2 .

Преобразование составляет 84.5%, и селективность равна 90%, рассчитанные по введенному CF_3OF .

ПРИМЕР В

30

Получение CF_3OCOF с помощью термической реакции при 170°C в реакторе PTFE

Используется трубчатый термостатический реактор PTFE, имеющий внутренний диаметр 4 мм и длину 13.2 м.

35

В реактор вводится газовый поток CF_3OF (1.5 литр/час) и одновременно подается поток CO (2.0 литр/час), причем реактор поддерживается при температуре 170°C .

Выходящий из реактора поток, анализирующийся с помощью газового хроматографа, имеет следующий молярный состав: 7.3% CF_3OF , 54,2% CF_3OCOF , 9.1% COF_2 и 29.4% CO .

40

ПРИМЕР С

Получение CF_3OCOF с помощью термической реакции при 120°C в реакторе PTFE

45

В такой же реактор, который использовался в Примере В, вводится газовый поток CF_3OF (1.5 литр/час) и одновременно подается поток CO (2.0 литр/час) в течение 6 часов, причем реактор поддерживается при температуре 120°C . Выходящий из реактора поток, анализирующийся с помощью газового хроматографа, имеет следующий молярный состав, без учета CO : 86.7% CF_3OF , 13.3% CF_3OCOF .

50

Выходящий из реактора поток конденсируется, за исключением CO , в ловушке, в которой поддерживается -110°C , содержащей 50 г А 1112, так что остаток CF_3OF реагирует с олефином.

После фракционной дистилляции результирующей смеси получают 6.8 г CF_3OCOF чистотой 99%.

Селективность равна 98%, рассчитанная по преобразованному CF_3OF .

Преобразование составляет 13.0%.

ПРИМЕР D

Получение CF_3OCOF с помощью термической реакции при 170°C в реакторе AISI 316

Используется трубчатый термостатический реактор AISI 316, имеющий внутренний диаметр 4 мм и длину 11.3 м.

В реактор, в котором поддерживается температура 170°C , в течение 6 часов вводится газовый поток CF_3OF (1.5 литр/час) и одновременно подается поток CO (1.5 литр/час). Поток, выходящий из реактора, конденсируется в ловушке, в которой поддерживается -110°C , содержащей 30 г А 1112.

После фракционной дистилляции содержания ловушки получают 31.2 г CF_3OCOF чистотой 99%, 31.8 г фторгалогенэфира и 3.7 г COF_2 .

Преобразование составляет 66.6%, и селективность равна 86.5%.

ПРИМЕР E

Получение CF_3OCOF с помощью фотохимической реакции

500 г перфторполиэфира Galden®LS-165 вводятся в цилиндрический стеклянный реактор, оборудованный мешалкой и УФ-лампой Hanau TQ 150 мощностью 150 Вт и оптическим расстоянием 1 см. Затем одновременно в течение 5 часов подается 2.0 литр/час CF_3OF , разбавленное 3.0 литр/час He , и 2.0 литр/час CO .

Газы, выходящие из реактора, конденсируются в ловушке, в которой поддерживается -110°C , содержащей 30 г А 1112. После фракционной дистилляции конденсированной смеси получают 22.9 г CF_3OCOF чистотой 99%, 41.8 г фторгалогенэфира $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{-Cl}$, 5.8 г COF_2 , 5.4 г трифторметилкарбоната.

Преобразование CF_3OF составляет 60.5%. Селективность равна 63.6%.

ПРИМЕР F

Получение мономера формулы (а) реакцией CF_3OCOF с элементарным фтором и фторолефином формулы CFCl=CFCl и последующей дегалогенизацией фторгалогенэфира

20 г CFCl=CFCl (А 1112), 30 г CF_3OCOF , полученных, как описано в Примере А, переносятся в 50 мл стеклянный реактор. Сформированный раствор поддерживается при температуре -100°C , а фтор, разбавленный азотом, барботируют с расходом 1 литр/час.

Баланс массы в конце реакции составляет 92%, ^{19}F -ЯМР анализ продукта реакции (52 г) показывает, что преобразование фторформы составляет 54%, и селективность получения фторгалогенэфира $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{-Cl}$ равна 93%.

Непрореагировавшая фторформа удаляется из продукта реакции путем добавления воды при перемешивании. При достижении 25°C органическая фаза извлекается и высушивается с помощью MgSO_4 . Смесь фильтруется, и полученный остаток дистиллируется с выделением фракции, кипящей при 74°C , которая представляет собой 31.8 г фторгалогенэфира, имеющего чистоту 99%.

Дегалогенирование фторгалогенэфира проводится с использованием 1-литрового сосуда, снабженного механической мешалкой, термометром, капельницей, дистилляционной колонной и ловушкой, находящейся при температуре -78°C . 450 мл диметилформамида (DMF), 62 г цинка в порошке и 8.3 г ZnCl_2 помещается в сосуд.

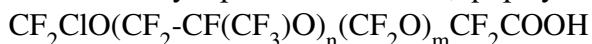
Температура суспензии доводится до 80°C, и добавляется 150 г фторгалогенэфира, полученного в предшествующей реакции. Когда добавка завершена, смесь оставляется реагировать в течение одного часа. В конце температура постепенно повышается до 120°C, и смесь снова оставляется реагировать в течение еще одного часа. Наконец, 5 сосуд отсоединяется, и выделяется 106 г мономера формулы (а) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, имеющего чистоту 99% (точка кипения 23°C).

ПРИМЕР 1

Получение микроэмульсии

10 Микроэмульсия получается смешиванием следующих ингредиентов в указанных ниже количествах, необходимых для получения одного литра микроэмульсии:

- 220.7 мл перфторполиоксикалклена, имеющего концевую кислотную группу со средней молекулярной массой 600, формулы:

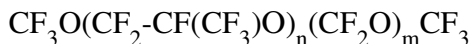


где $n/m=10$;

- 220.7 мл водного 30% по объему раствора NH_3 ;

- 427.6% мл деминерализованной воды;

- 131 мл Galden® D02, имеющего среднюю молекулярную массу 450, формулы:



где $n/m=20$.

ПРИМЕР 2

Гомополимер мономера формулы (а)

25 0.03 л деминерализованной воды, 1.5 мл микроэмульсии из Примера 1 и 12 г мономера формулы (а) вводятся последовательно в 0.1 л (литр) стеклянный автоклав, оборудованный магнитной мешалкой, после того, как устанавливается вакуум с помощью масляного насоса. Автоклав нагревается до 42°C. Затем вводится 0.1 г персульфата аммония. Реактор поддерживается при 42°C в течение 170 ч и затем 30 охлаждается. Полученный латекс дегазируется. Латекс коагулируется замораживанием и последующим размораживанием. Таким способом полимер отделяется от жидкой фазы, он дважды промывается деминерализованной водой и высушивается в печи при 100°C в течение 8 ч.

35 Получают около 11 г полимера, что соответствует 92% преобразованию введенного мономера формулы (а). Tg полимера равна -39.4°C. Внутренняя вязкость, измеренная при 30°C в перфторгептане (Galden® D80), равна 30.5 см³/г. С помощью ИК-анализа определяется, что уровень концевых -COF групп в полимере ниже, чем 40 чувствительность метода.

Преобразование 69% мономера формулы (а) получают при меньшем времени полимеризации.

ПРИМЕР 3

Сополимер мономера формулы (а)/TFE 63/37 (% молярное отношение)

45 20 мл деминерализованной воды и 1 мл микроэмульсии, приготовленной в Примере 1, вводятся в 42 мл стальной автоклав, оборудованный магнитной мешалкой, после того, как устанавливается вакуум с помощью масляного насоса. Добавляются 10 г мономера формулы (а), и автоклав нагревается до 80°C. TFE 50 вводится в реактор до тех пор, пока не установится давление 1.0 МПа. Затем вводится 4 мг персульфата аммония. Давление в реакторе поддерживается постоянным путем добавления TFE при каждом снижении давления на 0.01 МПа.

Реакция заканчивается после 4 ч. Полученный латекс дегазируется. Латекс

коагулируется замораживанием и последующим размораживанием. Таким способом полимер отделяется от жидкой фазы, он дважды промывается деминерализованной водой и высушивается в печи при 90°C в течение 4 ч. Получают 5.3 г полимера, что соответствует 43% преобразованию введенного мономера формулы (а). Tg полимера
 5 равна -42.5°C (средняя точка) и -48.4 (начало). Внутренняя вязкость, измеренная при 30°C в перфторгептане (Galden ® D80), равна 17.0 см³/г.

Состав полимера анализировался с помощью ЯМР, и анализ показал, что полимер содержит 63% молярных мономера формулы (а). С помощью ИК-анализа
 10 определяется, что уровень концевых -COF групп в полимере ниже, чем чувствительность метода.

ПРИМЕР 4 (сравнительный)

Сополимер MOVE 1/TFE 23/77 (% молярное отношение)

20 мл деминерализованной воды, 1 мл микроэмульсии, приготовленной в
 15 Примере 1, вводятся последовательно в 42 мл стальной автоклав, оборудованный магнитной мешалкой, после того, как устанавливается вакуум с помощью масляного насоса. Добавляется 10 г MOVE 1, и автоклав нагревается до 80°C. TFE добавляется в реактор до тех пор, пока не установится давление 1.0 МПа. Затем вводится 4 мг
 20 персульфата аммония. Давление в реакторе поддерживается постоянным путем добавления TFE при каждом снижении давления на 0.01 МПа.

Реакция заканчивается после 4 ч. Полученный латекс дегазируется. Латекс коагулируется замораживанием и последующим размораживанием. Таким способом полимер отделяется от жидкой фазы, он дважды промывается деминерализованной
 25 водой и высушивается в печи при 90 в течение 4 ч. Получают 4.0 г полимера, что соответствует 18% преобразования MOVE 1 в отношении введенного количества. Tg полимера равна -21.0°C (средняя точка) и -31°C (начало).

Состав полимера анализировался с помощью ЯМР, и анализ показал, что полимер
 30 содержит 23% молярных MOVE 1. С помощью ИК-анализа определяется, что уровень концевых -COF групп в полимере составляет 0.25 ммоль/кг.

ПРИМЕР 5

Сополимер мономер формулы (а)/HFP

20 мл деминерализованной воды, 1 мл микроэмульсии, приготовленной в
 35 Примере 1, вводятся последовательно в 42 мл стальной автоклав, оборудованный магнитной мешалкой, после того, как устанавливается вакуум с помощью масляного насоса. Добавляется 9 г мономера формулы (а), и автоклав нагревается до 80°C. HFP добавляется в автоклав до тех пор, пока не установится давление 1.5 МПа. Затем
 40 вводится 4 мг персульфата аммония. Давление в реакторе поддерживается постоянным путем добавления HFP при каждом снижении давления на 0.01 МПа.

Реакция заканчивается после 4 ч. Полученный латекс дегазируется. Латекс коагулируется замораживанием и последующим размораживанием. Таким способом полимер отделяется от жидкой фазы, он дважды промывается деминерализованной
 45 водой и высушивается в печи при 90 в течение 4 ч. Получают 0.5 г полимера. ИК-анализ подтверждает, что полученный полимер является сополимером, основанном на мономере формулы (а) с небольшим количеством HFP (<5% молярных).

ПРИМЕР 6 (сравнительный)

Сополимер MOVE 1/HFP

20 мл деминерализованной воды, 1 мл микроэмульсии, приготовленной в
 50 Примере 1, вводятся последовательно в 42 мл стальной автоклав, оборудованный магнитной мешалкой, после того, как устанавливается вакуум с помощью масляного

насоса. Добавляется 9 г MOVE 1, и автоклав нагревается до 80°C. HFP добавляется в реактор до тех пор, пока не установится давление 1.5 МПа. Затем вводится 4 мг персульфата аммония.

Реакция заканчивается после 4 ч. Содержимое реактора дегазируется и затем коагулируется замораживанием и последующим размораживанием. Присутствие полимера не обнаруживается. Таким образом, MOVE 1 в указанных условиях не способно сополимеризоваться с HFP.

ПРИМЕР 7 (сравнительный)

Гомополимер MOVE 1

0.3 мл деминерализованной воды, 1.5 мл микроэмульсии, приготовленной в Примере 1, и 9 г MOVE 1 вводятся последовательно в 0.1 л стеклянный автоклав, оборудованный магнитной мешалкой, после того, как устанавливается вакуум с помощью масляного насоса. Автоклав нагревается до 42°C. Затем вводится 0.1 г персульфата аммония. Реакция поддерживается при 42°C в течение 170 ч, и затем автоклав охлаждается.

Полученный латекс дегазируется. Латекс коагулируется замораживанием и последующим размораживанием. Таким способом полимер отделяется от жидкой фазы, он дважды промывается деминерализованной водой и высушивается в печи при 100°C в течение 8 ч.

Получают около 6.2 г полимера, что соответствует 69% преобразования введенного MOVE 1. Tg полимера равна -31.6°C. Внутренняя вязкость, измеренная при 30°C в перфторгептане (Galden® D80), равна 16.5 см³/г. С помощью ИК-анализа определяется, что уровень концевых -COF групп в полимере составляет 0.35 ммоль/кг.

ПРИМЕР 8

Сополимер мономера формулы (а)/TFE 64/36 (% молярное отношение), содержащий бис-олефин

20 мл деминерализованной воды, 1 мл микроэмульсии, приготовленной в Примере 1, вводятся в 42 мл стальной автоклав, оборудованный магнитной мешалкой, после того, как устанавливается вакуум с помощью масляного насоса.

Добавляются 10 г мономера формулы (а), и автоклав нагревается до 80°C.

Вводится 0.01 г бис-олефина формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$, растворенного в 0.1 г of Galden D02, и давление в реакторе доводится до 1.0 МПа путем добавления TFE. Затем вводится 4 мг персульфата аммония. Давление в реакторе поддерживается постоянным путем добавления TFE при каждом снижении давления на 0.01 МПа.

Реакция заканчивается после 4 ч. Полученный латекс дегазируется. Латекс коагулируется замораживанием и последующим размораживанием. Таким способом полимер отделяется от жидкой фазы, он дважды промывается деминерализованной водой и высушивается в печи при 90°C в течение 4 ч. Получают 5.5 г полимера, что соответствует 45% введенного мономера формулы (а). Tg полимера равна -44.0°C (средняя точка) и -50.0°C (начало). Внутренняя вязкость, измеренная при 30°C в перфторгептане (Galden® D80), равна 45.0 см³/г.

Состав полимера анализируется с помощью ЯМР, и определяется, что полимер содержит 64% молярных мономера формулы (а). С помощью ИК-анализа определяется, что уровень концевых -COF групп в полимере ниже, чем чувствительность метода.

Комментарии к примерам 2, 3, 5 и 8 в соответствии с данным изобретением и сравнительным примерам 4, 6 и 7

Гомополимер мономера (а) (пример 2) в сравнении с гомополимером MOVE 1

(пример 7 сравнительный) показывает следующие улучшенные свойства:

- более высокая внутренняя вязкость, поэтому более высокая молекулярная масса;
- отсутствие концевых -COF групп;
- более низкая Tg.

При полимеризации с другим сомономером (сомономерами) мономер (а) показывает значительно более высокую реактивность, чем MOVE 1. При одинаковых условиях полимеризации и использовании TFE как сомономера в примере 3 получается полимер, содержащий 63% молярных мономера (а), а в сравнительном примере 4 содержание MOVE 1 в сополимере 23% молярных. При одинаковых условиях полимеризации и использовании HFP в качестве сомономера (см. пример 5) получается сополимер мономера (а), причем содержание HFP составляет <5% молярных, в сравнительном примере 6 сополимер не был даже образован.

Особые свойства сополимеров, содержащих мономер (а), проявляются также в значениях Tg. Сополимеры мономера (а) и TFE в примерах 3 и 8 показывают Tg, равной соответственно 42.5 и 44.0°C. Необходимо заметить, что эти значения Tg ниже, чем Tg гомополимера мономера (а) (пример 2) и гомополимера сомономера TFE.

ПРИМЕР 9

Сополимер мономер (а)/TFE 31/69 (молярное отношение)

В 5 л автоклаве, оборудованном мешалкой, работающей на 630 об/мин, вводится после откачки 3.5 л деминерализованной воды и 35 мл микроэмульсии перфторполиоксипропиленов, предварительно полученных как в Примере 1. Затем автоклав нагревался до 70°C и поддерживался при этой температуре в течение всей реакции. В него вводилась следующая смесь мономеров: тетрафторэтилен (TFE) - 70% молярных, мономер (а) - 30% молярных, и при этом давление поднималось до 0.7 МПа. Затем в автоклав вводились: 0.5 г персульфата аммония (APS) в качестве инициатора, 3.29 г 1,4-дидодперфторбутана ($C_4F_8I_2$) в качестве трансферного агента полимерной цепи, 1.5 г бис-олефина формулы $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$, добавление бис-олефина проводилось в 20 аликвотных частей, каждая по 0.075 г, вводя с начала полимеризации и при каждом 5% увеличении конверсии мономера. Давление 0.7 МПа поддерживалось постоянным в течение всего процесса полимеризации путем подачи смеси, сформированной тетрафторэтиленом (TFE) 60% молярных, мономером (а) 40% молярных. После 210 минут протекания реакции, соответствующих 100% конверсии мономера, автоклав охлаждался, и латекс извлекался. Полученный таким образом латекс коагулируется с раствором сульфата алюминия (6 г $Al_2(SO_4)_3$ на каждый литр латекса), высушивается при 90°C в циркулирующем воздухе в течение 16 часов. Получается 594 г полимера.

^{19}F -ЯМР анализ полимера, растворенного в горячем C_6F_6 , показал, что молярный процент мономера (а) в полимере составляет 31.2%. Tg, определенная с помощью DSC, составляет -31.2°C. Вязкость по Муни (ML(1+10' при 121°C)) определялась в соответствии с методом ASTM D 1646 и составила 12 MU (единица вязкости по Муни). Механические свойства показаны в Таблице.

ПРИМЕР 10

Сополимер мономер (а)/TFE 47/53 (молярное отношение)

В 5 л автоклаве, оборудованном мешалкой, работающей на 630 об/мин, вводилось после откачки 3.5 л деминерализованной воды и 35 мл микроэмульсии перфторполиоксипропиленов, предварительно полученных, как в Примере 1. Затем автоклав нагревался до 70°C и поддерживался при этой температуре в течение всей

реакции. В него вводилась следующая смесь мономеров: тетрафторэтилен (TFE) - 38% молярных, мономер (а) - 62% молярных, и при этом давление поднималось до 0.7 МПа. Затем в автоклав вводились: 0.5 г персульфата аммония (APS) в качестве инициатора, 3.29 г 1,4-дйодперфторбутана ($C_4F_8I_2$) в качестве трансферного агента полимерной цепи, 1.5 г бис-олефина формулы $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$; добавление бис-олефина проводилось в 20 аликвотных частей, каждая по 0.075 г, вводя с начала полимеризации и при каждом 5% увеличении конверсии мономера. Давление 0.7 МПа поддерживалось постоянным в течение всего процесса полимеризации путем подачи смеси, сформированной тетрафторэтиленом (TFE) 60% молярных, мономером (а) 40% молярных. После 278 минут протекания реакции, соответствующих 100% конверсии мономера, автоклав охлаждался, и латекс извлекался. Полученный таким образом латекс коагулируется, как в Примере 9. Было получено 574 г полимера.

^{19}F -ЯМР анализ полимера, растворенного в горячем C_6F_6 , показал, что молярный процент мономера (а) в полимере составляет 47%. T_g , определенная с помощью DSC, составляет $-37.8^\circ C$. Вязкость по Муни ($ML(1+10'$ при $121^\circ C$)) определялась в соответствии с методом ASTM D 1646 и составляет 6 MU. Механические свойства показаны в Таблице.

ПРИМЕР 11

Сополимер мономер (а)/TFE 78/22 (молярное отношение)

В 5 л автоклаве, оборудованном мешалкой, работающей на 630 об/мин, вводилось после откачки 3.5 л деминерализованной воды и 35 мл микроэмульсии перфторполиоксиалкиленов, предварительно полученных, как в Примере 1. Затем автоклав нагревался до $60^\circ C$ и поддерживался при этой температуре в течение всей реакции. В него вводилась следующая смесь мономеров: тетрафторэтилен (TFE) - 20% молярных, мономер (а) - 80% молярных, и при этом давление поднималось до 0.5 МПа. Затем в автоклав вводились: 3.5 г персульфата аммония (APS) в качестве инициатора, 1.24 г 1,4-дйодперфторбутана ($C_4F_8I_2$) в качестве трансферного агента полимерной цепи, 0.5 г бис-олефина формулы $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$; добавление бис-олефина проводилось в 20 аликвотных частей, каждая по 0.075 г, вводя с начала полимеризации и при каждом 5% увеличении конверсии мономера. Давление 0.5 МПа поддерживалось постоянным в течение всего процесса полимеризации путем подачи смеси, сформированной тетрафторэтиленом (TFE) 22% молярных, мономером (а) 78% молярных. После 240 минут протекания реакции, соответствующих 100% конверсии мономера, автоклав охлаждался, и латекс извлекался. Полученный таким образом латекс коагулировался, как в Примере 9. Было получено 130 г полимера.

^{19}F -ЯМР анализ полимера, растворенного в горячем C_6F_6 , показал, что молярный процент мономера (а) в полимере составляет 85%. T_g , определенная с помощью DSC, составляет $-41.8^\circ C$. Вязкость по Муни ($ML(1+10'$ при $121^\circ C$)) определялась в соответствии с методом ASTM D 1646 и составляет 5 MU.

ПРИМЕР 12

Тройной сополимер мономер (а)/TFE/MVE 22/68/10 (молярное отношение)

В 5 л автоклаве, оборудованном мешалкой, работающей на 630 об/мин, вводилось после откачки 3.5 л деминерализованной воды и 35 мл микроэмульсии перфторполиоксиалкиленов, предварительно полученных, как в Примере 1. Затем автоклав нагревался до $70^\circ C$ и поддерживался при этой температуре в течение всей реакции. В него вводилась следующая смесь мономеров: тетрафторэтилен (TFE) - 42% молярных, мономер (а) - 31% молярных, метилвиниловый эфир (MVE) 27% молярных,

при этом давление поднималось до 0.9 МПа. Затем в автоклав вводились: 0.75 г персульфата аммония (APS) в качестве инициатора, 3.70 г 1,4-дйодперфторбутана ($C_4F_8I_2$) в качестве трансферного агента полимерной цепи, 1.8 г бис-олефина формулы $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$; добавление бис-олефина проводилось в 20 аликвотных частях, каждая по 0.090 г, вводя с начала полимеризации и при каждом 5% увеличении конверсии мономера. Давление 0.9 МПа поддерживалось постоянным в течение всего процесса полимеризации путем подачи смеси, сформированной тетрафторэтиленом (TFE) 59% молярных, мономером (а) 24% молярных, метилвиниловым эфиром (MVE) 17% молярных. После 249 минут протекания реакции, соответствующих 100% конверсии мономеров, автоклав охлаждался, и латекс извлекался.

Полученный таким образом латекс коагулировался, как в Примере 9. Было получено 514 г полимера.

^{19}F -ЯМР анализ полимера, растворенного в горячем C_6F_6 , показал, что молярный процент мономера (а) составляет 22.6%, TFE - 67.6%, MVE - 9.8%. T_g , определенная с помощью DSC, составляет $-22.9^\circ C$. Вязкость по Муни ($ML(1+10'$ при $121^\circ C$)) определялась в соответствии с методом ASTM D 1646 и составляет 29 MU. Механические свойства приведены в Таблице.

Комментарии к примерам 9-12

Заявитель неожиданно обнаружил изменчивость мономера (а), показанную в примерах 9-12, в которых содержание мономера (а) в полимере находится в пределах от 22 до 78% молярных. В качестве примера для сравнения, MOVE 1 не дает возможности получать полимеры, имеющие такие широкие пределы составов.

ПРИМЕРЫ	9	10	12
Состав:			
Luperco 101 XL 45 ч/100 ч	1.5	0.75	0.75
Drimix TAIC 75% "	2	1	1
ZnO "	5	5	5
Black MT N990	15	15	15
Вязкость полимера по Муни	12	6	29
$ML_{121^\circ(1+10')}$			
MDR $160^\circ C$, 12'			
(ASTM D6204-97):			
ML Lbf.in.	0.26	0.03	0.44
MH "	17.03	5.42	17.72
ts2 "	26	52	53
t'50 "	35	58	75
t'90 "	67	122	180
Механические свойства			
после отпуска при $230^\circ C$			
в теч. 1+4 ч (ASTM D412-83)			
M100 МПа	8.5	2.9	5.5
Прочность на разрыв	11.6	5.1	9.9
Удлинен. при разрыве, %	123	151	130
Твердость по Шору	69	57	62
Остаточн. деформ. при			
сжатии $200^\circ C$ в теч. 70 ч			
Уплотн. кольцо (ASTM D 395), %	26	29	29
TR 10 (ASTMD1329) $^\circ C$	-29	-36	-20
TR 70 (ASTMD1329) $^\circ C$	-44	-25	-10

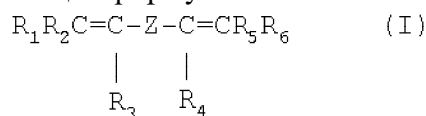
Формула изобретения

1. Перфторэластомеры, отверждаемые пероксидным способом, имеющие температуру стеклования ниже -10°C , а количество концевых $-\text{COF}$ групп ниже
 5 чем 0,05 ммоль/кг, при этом указанные отверждаемые перфторэластомеры содержат:

А) от 1% до 100%, мономера формулы
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ (a)

В) один или более перфторированных сомономеров, имеющих, по меньшей мере,
 10 одну ненасыщенность этиленового типа, от 0% до 100%; сумма молярных процентов мономеров составляет 100%; при условии, что если сомономер В) является TFE или смесь сомономеров В) содержит TFE, количество TFE должно быть таким, чтобы полимер являлся эластомерным.

2. Перфторэластомеры по п.1, содержащие блоки, извлекаемые из бис-олефинов общей формулы



где $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$, равные или отличающиеся друг от друга, представляют Н
 или

C_1-C_5 алкилы;

Z представляет C_1-C_{18} линейный или разветвленный алкилен или циклоалкилен,
 25 необязательно содержащий атомы кислорода, или (пер)фторполиоксиалкилен.

3. Отверждаемые перфторэластомеры по п.2, у которых блок в цепи, извлекаемый из бис-олефинов формулы (I), составляет от 0,01 до 1,0% молей на 100 молей
 30 мономерных блоков, составляющих основную структуру перфторэластомеров, полная сумма мономеров составляет 100%.

4. Отверждаемые перфторэластомеры по п.2, у которых в формуле (I), когда Z представляет алкилен или циклоалкилен Z является C_4-C_{12} перфторалкилен, в то
 время, как $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ являются водородом; и когда Z является

(пер)фторполиоксиалкиленом, он содержит блоки, выбранные из следующих:

35 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, $-\text{CFX}_1\text{O}-$, где $\text{X}_1=\text{F}, \text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$.

5. Отверждаемые перфторэластомеры по п.4, у которых Z имеет формулу
 $-(\text{Q})_p-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-(\text{Q})_p-$ (II),

40 где Q является C_1-C_{10} алкиленом или оксиалкиленом; $p=0$ или 1; m и n - такие числа, что отношение m/n находится в пределе между 0,2 и 5, и молекулярная масса указанного (пер)фторполиоксиалкилена находится в пределе 500-10,000.

6. Отверждаемые перфторэластомеры по п.5, у которых Q выбирается из:

45 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$, где $s=1-3$.

7. Отверждаемые перфторэластомеры по п.2, у которых бис-олефин имеет формулу
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{t_0}-\text{CH}=\text{CH}_2$,

где t_0 - целое число от 6 до 10.

8. Отверждаемые перфторэластомеры по п.7, у которых бис-олефин имеет формулу
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ (b)

9. Отверждаемые перфторэластомеры по п.1, содержащие преимущественно йод и/или бром, в количествах, находящихся в пределах от 0,001% до 5% по массе, в

отношении к полной массе полимера.

10. Отверждаемые перфторэластомеры по п.9, у которых атомы йода находятся в цепи и/или в концевом положении.

11. Отверждаемые перфторэластомеры по п.10, которые содержат, взамен йода или в комбинации с ним, бром, как в цепи, так и в концевой позиции.

12. Отверждаемые перфторэластомеры по п.1, которые содержат в смеси полукристаллический (пер)фторполимер в количестве в процентах по массе, соотнесенных с полной сухой массой смеси перфторэластомер + полукристаллический (пер)фторполимер, от 0% до 70%, преимущественно от 2% до 30% по массе.

13. Отверждаемые перфторэластомеры по п.12, у которых полукристаллический (пер)фторполимер формируется из тетрафторэтиленовых (TFE) гомополимеров, или TFE сополимеров с одним или более мономерами, содержащими, по меньшей мере, одну ненасыщенность этиленового типа, в количестве от 0,01% до 10% молярных, причем указанные сомомеры, имеющие этиленовую ненасыщенность, как гидрированного, так и фторированного типа.

14. Отверждаемые перфторэластомеры по п.13, у которых гидрированные сомомеры выбираются из этилена, пропилена, акриловых мономеров, стироловых мономеров.

15. Отверждаемые перфторэластомеры по п.13, у которых фторированные сомомеры выбираются из следующих соединений:

C_3 - C_8 перфторолефины;

C_2 - C_8 гидрированные фторолефины, перфторалкилэтилен $CH_2=CH-R_f$, где R_f - C_1 - C_6 перфторалкил;

C_2 - C_8 хлор- и/или бром- и/или йод- фторолефины;

$CF_2=CFOR_f$ (пер)фторалкилвиниловые эфиры (PAVE), где R_f - C_1 - C_6 (пер)фторалкил;

$CF_2=CFOX$ (пер)фтороксиалкилвиниловые эфиры, где $X=C_1$ - C_{12} алкил, или C_1 - C_{12} оксиалкил или C_1 - C_{12} (пер)фтороксиалкил, имеющий одну или более эфирных групп, фтордиоксола, преимущественно перфтордиоксола.

16. Отверждаемые перфторэластомеры по п.15, у которых сомомерами являются (пер)фторалкилвиниловые эфиры и фтордиоксола.

17. Композиции, содержащие:

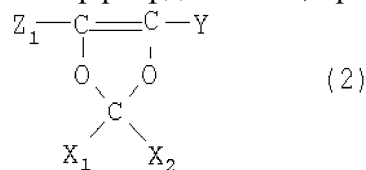
перфторэластомеры по одному из пп.1-16, и

перфторэластомеры, получаемые из полимеров, содержащих концевые -COF группы в количестве более 0,05 ммоль/кг;

количество перфторэластомера по пп.1-16 составляет, по меньшей мере, 5-10% по массе, в отношении полной массы перфторэластомеров.

18. Композиции по п.17, в которых перфторэластомерные полимеры, содержащие концевые -COF группы в количестве более 0,05 ммоль/кг, содержат сомомеры, выбираемые из следующих соединений:

перфтордиоксола, преимущественно имеющие следующую формулу:



где $Y=F$, ORf_1 , Rf_1 , являющийся C_1 - C_5 перфторалкилом;

X_1 и X_2 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, выбираются из F и CF_3 ;

Z_1 выбирается из F, Cl;

перфторалкилвиниловые эфиры формулы $CF_2=CFORf$, где Rf является C_3 перфторалкилом;

5 $CF_2=CFOXa$ перфтороксиалкилвиниловые эфиры, где Xa является C_3-C_{12} перфтороксиалкилом, имеющим одну или более эфирных групп;

перфторвиниловые эфиры (MOVE) общей формулы $CFX_{AI}=CX_{AI}OCF_2OR_{AI}(A-I)$, где R_{AI} - C_2-C_6 , линейная, разветвленная или C_5-C_6 циклическая, перфторалкильная
10 группа, или C_2-C_6 , линейная или разветвленная, когда это возможно, перфторалкильная группа, содержащая от одного до трех атомов кислорода; $X_{AI}=F$.

19. Отверждаемые перфторэластомеры по п.1, содержащие следующие мономеры (в молярных процентах):

15 А) от 5% до 100%, мономера формулы
 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ (a)

В) один или более перфторированных сомономеров, имеющих, по меньшей мере, одну ненасыщенность этиленового типа, от 0 до 95%; сумма молярных процентов мономеров составляет 100%; при условии, что если сомономер В) является TFE или
20 смесь сомономеров В) содержит TFE, количество TFE должно быть таким, чтобы полимер являлся эластомерным.

20. Перфторэластомеры по п.19, у которых когда сополимер не содержит других сомономеров (В), кроме TFE, количество мономеров формулы (a) обычно более 15
25 мол. %.

21. Перфторэластомеры по п.19, у которых сомомеры В) выбираются из следующих соединений:

C_2-C_8 перфторолефины;

перфторалкилвиниловые эфиры формулы $CF_2=CFORf$, где Rf является C_1-C_2
30 перфторалкилом.

22. Перфторэластомеры по п.21, у которых сомономер В) является тетрафторэтиленом (TFE) и/или перфторметилвиниловым эфиром (MVE).

23. Перфторэластомеры по п.19, у которых следующие композиции мономеров, выраженные в молярных %, причем сумма молярных процентов мономеров
35 равна 100%:

мономер формулы (a): 100%;

мономер формулы (a): 15-40%, TFE: 60-85%;

40 мономер формулы (a): 40-99%, TFE: 1-60%;

мономер формулы (a): 5-40%, MVE: 5-30%, TFE: 50-85%;

мономер формулы (a): 40-99%, MVE: 5-30%, TFE: 1-60%.

24. Отверждаемые перфторэластомеры по п.1.

25. Произведенные изделия, полученные из перфторэластомеров по п.24.

45 26. Способ получения мономера $CF_3OCF_2OCF=CF_2$, содержащий следующие этапы:

I получение фторформы CF_3OCOF ;

II реакция фторформы CF_3OCOF с элементарным фтором и олефиновыми соединениями, имеющими формулу

50 $CA'F=CA'F$ (IV)

и получение фторгалогенового эфира формулы

$CF_3OCF_2OCFACF_2A'$ (V),

где A и A', одинаковые или различающиеся, являются H, Cl или Br, при условии, что

оба не являются Н; температура реакции находится в пределах от -120°C до -20°C ;

III получение из фторгалогенового эфира формулы (V) мономера формулы (a) с помощью реакции, при которой заместители А и А' удаляются из фторгалогенового эфира;

5 причем на этапе I фторформа CF_3OCOF получается реакцией CF_3OF с CO при температуре между 80°C и 250°C .

27. Способ по п.26, в котором на этапе I молярное отношение $\text{CF}_3\text{OF}/\text{CO}$ находится в пределах 0,1-10.

10 28. Способ по п.26, в котором реакционная смесь, содержащая CF_3OCOF , полученная на этапе I, напрямую вводится в реактор этапа II без разделения компонентов смеси.

29. Способ по п.26, в котором материал, из которого изготавливается реактор, в
15 котором протекает реакция этапа I, выбирается из стекла, инертного фторированного пластика, или из металлического сплава, покрытого внутри стеклом или перфорированным пластиком.

30. Использование перфторэластомеров по п.1 для производства изделий, которые
20 могут использоваться при температурах ниже -10°C и до 300°C и которые обладают улучшенными механическими свойствами и остаточной деформацией при сжатии.

25

30

35

40

45

50