



(19) RU (11) 2 122 550 (13) C1
(51) МПК⁶ С 08 F 214/26

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94010103/04, 29.03.1994
(30) Приоритет: 30.03.1993 IT MI 93A000606
(46) Дата публикации: 27.11.1998
(56) Ссылки: US, патент, 4948853, кл. C 08 F 16/24, 1990. ЕР, заявка, 219065, кл. C 08 F 214/26, 1987. ЕР, заявка, 131308, кл. C 08 F 214/26, 1987.

(71) Заявитель:
Аусимонт С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: Маргерита Альбано (IT),
Винченцо Арчелла (IT), Грациелла Киодини
(IT), Анна Минутилло (IT)
(73) Патентообладатель:
Аусимонт С.п.А. (IT)

(54) ФТОРЭЛАСТОМЕРЫ

(57) Реферат:
Фторэластомеры включают звенья тетрафторэтилена, перфторвинилового эфира, винилиденфторида. Предпочтительно перфторвиниловый эфир выбирают из группы: перфторметилвиниловый эфир, перфторпропилвиниловый эфир. Фторэластомеры получают сополимеризацией указанных мономеров в водной эмульсии в присутствии микроэмulsionи перфторполиоксиэтиленов

или фторполиоксиалкиленов. Фторэластомеры могут включать атомы иода и/или брома в цепи или в концевых положениях. Применяют фторэластомеры для изготовления уплотняющих колец. Новые фторэластомеры обладают высокой стойкостью к полярным растворителям и основаниям, исключительным показателем усадки при высоких температурах, низкой температурой стеклования и хорошей обрабатываемостью. 7 з.п. ф-лы, 2 табл.

C 1

5 0 5 5 2 2 1 1 ?

R U

R U
2 1 2 2 5 5 0
C 1



(19) RU (11) 2 122 550 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 C 08 F 214/26

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94010103/04, 29.03.1994

(30) Priority: 30.03.1993 IT MI 93A000606

(46) Date of publication: 27.11.1998

(71) Applicant:
Ausimont S.p.A. (IT)

(72) Inventor: Margerita Al'bano (IT),
Vincentso Archella (IT), Graziella Kiodini
(IT), Anna Minutillo (IT)

(73) Proprietor:
Ausimont S.p.A. (IT)

(54) FLUOROELASTOMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: tetrafluoroethylene, perfluorovinyl ether, vinylidene fluoride, perfluorovinyl ether is preferably selected from group consisting of perfluoromethylvinyl ether and perfluoropropylvinyl ether. Fluoroelastomers are prepared by copolymerization of said monomers in aqueous emulsion in the presence of microemulsion of perfluoropolyoxyethylenes or

perfluoropolyoxyalkylenes. Fluoroelastomers include iodine and/or bromine atoms in chain at end positions. Fluoroelastomers are used for manufacturing sealing rings. Novel fluoroelastomers have high resistance to polar solvents and bases, exceptional shrinkage parameters at high temperatures, low vitrification temperature and good processability. EFFECT: improved properties of the elastomers. 8 cl, 2 tbl

R U
2 1 2 2 5 5 0
C 1

R U
2 1 2 2 5 5 0
C 1

RU 2122550 C1

Настоящее изобретение относится к новым фторэластомерам, обладающим высокой стойкостью к полярным растворителям и основаниям, исключительной стойкостью к усадке при сжатии в условиях высоких температур, низкой температурой стеклования (T_g) и хорошей перерабатываемостью.

Известно использование фторэластомеров в различных применениях, где требуется высокая химическая и термическая стойкость. Примером таких применений является изготовление уплотняющих элементов, в частности уплотнительных колец для установок, предназначенных для производства метилтербутилового эфира (MTBE), для которого требуется низкий показатель усадки при сжатии, особенно при высоких температурах и степень набухания метилтербутилового эфира при температуре 55°C в течение 70 часов (выражена как процент изменения в объеме) ниже чем 20%.

Для таких целей обычно применяют основательно фторированные полимеры, состоящие из тетрафторэтилена (TPE) и перфторалкилвинилового эфира (PAVE), например, те, которые описаны в патенте США, N 4948853. Такие материалы, хотя они и имеют хорошую стойкость к растворителям, показывают плохие свойства в отношении термической стойкости. Кроме того они характеризуются высокими значениями T_g и, следовательно, они трудно поддаются обработке.

Те же недостатки имеют также фторэластомеры, описанные в Европейской заявке EP-131308. Они представляют собой терполимеры, образованные из тетрафторэтилена, перфторалкил-винилового эфира и фтористого винилидена (VDF), причем последний присутствует в количестве не свыше чем 2 мольных %. Звенья фтористого винилидена действуют в качестве центра для ионной вулканизации, которую осуществляют посредством вулканизующих систем, содержащих полиоксисоединение (например, бисфенол AF) в качестве сшивающего агента и циклический полиэфир в качестве ускорителя. Согласно этой заявке на патент количество фтористого винилидена не должно превышать 2 мольных %, чтобы не ухудшить стойкость к растворителю и окислению.

Наконец, в заявке EP-219065 описаны перфторэластомеры на основе тетрафторэтилена (TFE), сополимеризованного с 0,1-5 мольных % HFP и 12-50 мольных % перфторвинилового эфира с длинной цепью, имеющего формулу:

$$CF_2 = CFO - (CF_2CFXO) - R_f$$

где

R_f = перфторалкил C_1-C_6 ;

$X = -F, -CF_3$;

$f = 1-5$.

Присутствие небольшого количества HFP позволяет улучшить усадку при сжатии и механические свойства.

Однако они являются очень дорогостоящими материалами, поскольку синтез в промышленном масштабе перфторвиниловых эфиров с длинной цепью особенно сложен.

Теперь Заявитель нашел новые фторэластомеры, состоящие из

тетрафторэтилена (TFE) и перфторвинилового эфира (PVE) и содержащие фтористый винилиден (VDF) в количестве между 10 и 22 мольных %, которые обладают высокой стойкостью к полярным растворителям и основаниям, исключительным показателем усадки при сжатии также при высоких температурах, низкой температурой стеклования (T_g) и хорошей обрабатываемостью. В частности, такие фторэластомеры отличаются степенью набухания в метилтербутиловом эфире (MTBE) при температуре 55°C в течение 70 часов меньше, чем 20%, и, следовательно, они особенно подходят для изготовления уплотняющих элементов в установках, предназначенных для производства метилтербутилового эфира.

Таким образом, целью настоящего изобретения является получение фторэластомеров, состоящих в основном из:

- (a) 33-75 мольных % тетрафторэтилена (TFE);
- (b) 15-45 мольных % перфторвинилового эфира;
- (c) 10-22 мольных % фтористого винилидена (VDF).

Перфторвиниловые эфиры (PVF) имеют формулу:

$$CF_2 = CFO - R_f$$

где

R_f - перфторалкил C_1-C_4 или перфторалкил C_2-C_9 , содержащий одну или несколько эфировых групп.

Среди них можно конкретно применять: перфторметилвиниловый эфир, перфторэтиловиниловый эфир, перфторпропилвиниловый эфир, перфтор (2-н-пропокси-пропилвиниловый эфир), перфтор (3-метокси-пропилвиниловый эфир), перфтор (2-метоксиэтиловиниловый эфир), перфтор (2-метоксиэтиловиниловый эфир), перфтор (3,6,9-триокса-5,8-диметил-додек-1-ен) и т.п. и в общем перфторалкооксигруппированные эфиры, описанные в патенте США, N 3291843. Особенно предпочтительны перфторметилвиниловый эфир и перфторпропилвиниловый эфир.

В фторэластомерах, в соответствии с настоящим изобретением, могут присутствовать смеси различных перфторвиниловых эфиров (PVE).

Особенно предпочтительными являются фторэластомеры, состоящие по существу из:

- (a) 40-60 мольных % тетрафторэтилена (TFE);
- (b) 20-40 мольных % перфторвинилового эфира (PVE);
- (c) 12-20 мольных % фтористого винилидена (VDE).

Важно указать, что несмотря на присутствие гидрогенизованных групп, образующихся из фтористого винилидена, фторэластомеры в соответствии с настоящим изобретением показывают такую высокую химическую стойкость, что степень набухания в метилтербутиловом эфире составляет меньше, чем 20 объем %, а стойкость к основаниям (в частности NaOH) высокая. Такие свойства химической стойкости связаны с низкими значениями T_g (обычно ниже чем - 10°C) и с хорошей обрабатываемостью, в частности в отношении

RU 2 1 2 2 5 5 0 C1

освобождения из формы.

Фторэластомеры, в соответствии с настоящим изобретением, можно получить путем сополимеризации мономеров в водной эмульсии, согласно известным способам в присутствии радикальных инициаторов (например, персульфаты, перфосфаты, пербораты или перкарбонаты щелочного металла или аммония) возможно в комбинации с солями железа (2), меди (1), серебра или солями других легко окисляемых металлов. В реакционной среде также присутствуют поверхностно-активные вещества, например, (пер) фторалкиловые или (пер) фторполиоксиалкиленовые карбоксилаты или сульфонаты (например, перфтороктаноат аммония), или другие известные поверхностно-активные вещества.

После завершения полимеризации фторэластомер отделяют от эмульсии известными способами, например, коагуляцией посредством добавки электролитов или посредством охлаждения.

Либо реакцию полимеризации можно осуществлять в массе или в супензии, в органической жидкости, содержащей соответствующий радикальный инициатор в соответствии с известными способами.

Обычно реакцию полимеризации проводят при температурах между 250 и 150°C под давлением до 10 МПа.

Способ получения фторэластомеров в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно осуществляют в водной эмульсии в присутствии эмульсии, дисперсии или микроэмulsionи перфторполиоксиалкиленов согласно способу, описанному в патентах США, N 4789717 и 4864006, которые указаны здесь для справки, или также в присутствии микроэмulsionи фторполиоксиалкиленов, имеющих концевые группы и/или звенья, содержащие водород, как описано в заявке Италии, N M1 93A/001007 на имя настоящего Заявителя, которая указана здесь для справки.

Фторэластомеры в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно вулканизуют посредством перекисей, таким образом, они, предпочтительно, содержат вдоль цепи и/или в конечном положении макромолекул, атомы иода и/или брома. Ввод таких атомов и/или брома может достигаться посредством добавки в реакционную смесь бромированных и/или иодированных отверждаемых на месте сомономеров, например, бромистых и/или иодистых олефинов, имеющих от 2 до 10 атомов углерода (как описано, например, в патентах США N 4035565 и 4694045) или иод- и/или бромфторалкилвиниловых эфиров (как описано в патентах США, NN 475165 и 4564662), причем в таком количестве, чтобы содержание отверждаемых на месте сомономеров в конечном продукте составляло между 0,05 и 2 моль/ 100 моль основных мономерных звеньев макромолекулы.

Либо или также в связи с отверждаемыми на месте сомономерами можно вводить концевые атомы иода и/или брома посредством добавки в реакционную смесь иодированных и/или бромированных регуляторов степени полимеризации, например, соединений, имеющих формулу

$R_f(I)_x (Br)_y$,

где

R_f - (пер)фторалкил или (пер)фторхлоралкил, имеющий от 1 до 8 атомов углерода, тогда как x и y = целые числа между 0 и 2, причем $1 \leq x + y \leq 2$ (см., например, патенты США, NN 4243770 и 4943622).

Так же, как описано в заявке EP - 407937, можно применять иодиды и/или бромиды щелочных или щелочноземельных металлов в качестве регуляторов степени полимеризации.

Либо или в связи с регуляторами степени полимеризации, содержащими иод и/или бром можно применять другие, известные в технике регуляторы степени полимеризации, например, этилацетат, диэтилмалонат и т.п.

Вулканизацию в присутствии перекиси осуществляют в соответствии с известным способом путем добавки соответствующей перекиси, способной образовывать радикалы при нагреве. Среди наиболее широко применяемых перекисей можно указать: перекись диалкила, например, ди-тербутил-перекись и 2,5-диметил-2,5-ди (тербутил-перокси)тексан; перекись дикумила; перекись бензоила; дитербутил-пербеноат; ди-1,3-диметил-3-(тербутил-перокси)бутил карбонат. Другие системы перекисей описаны, например, в заявке EP - 136596.

Обычно в вулканизируемую смесь добавляют такие продукты, как, например, сшивающие коагулянты в количестве, обычно между 0,5 и 10%, предпочтительно между 1 и 7% по массе по отношению к полимеру; среди них, которые обычно применяют: триалкил-цианурат; триаллилизоцианурат (TAIC); трис (диаллиламин)-S-триазин; триалкил-фосфит; N, N-диаллил-акриламид; N,N,N', N'-тетрааллил-малоныл; тривинил-изоцианурат; 2,4,6-тривинил-метил-трисилоксан и т.п.; причем особенно предпочтителен TAIC;

(b) соединение металла в количестве между 1 и 15%, предпочтительно между 2 и 10% по массе полимера, выбранные из окислов или гидроокислов двухвалентного металла, например, Mg, Zn, Ca или Pb, возможно в соединении с солью слабой кислоты, например, стеаратов, бензоатов, карбонатов, оксалатов или фосфитов Ba, Na, K, Pb, Ca;

(c) другие обычные добавки, антиоксиданты, стабилизаторы и т.п.

В отличие от большинства фторэластомеров продукты в соответствии с настоящим изобретением обычно не требуют продолжительных обработок после вулканизации.

Как было указано, фторэластомеры в соответствии с настоящим изобретением можно применять для изготовления уплотняющих элементов, например, уплотнительных колец и уплотнений для валов или топливопроводов и фитингов.

Для лучшей иллюстрации настоящего изобретения представлены следующие примеры, однако их нельзя рассматривать как ограничение объема изобретения.

Пример 1. Приготовление микроэмulsionи перфторполиоксиалкиленов

В стеклянной колбе, оснащенной мешалкой, смешали 96,1 г соединения,

RU 2122550 C1

имеющего формулу:

$\text{CF}_3\text{O} - (\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n (\text{CF}_2\text{O})_m - \text{CF}_2\text{COOH}$, $n/m = 10$ и среднюю молекулярную массу 570, с 14,5 г $\text{N H}_4\text{OH}$ при 30% по объему. Затем добавили 29 г деминерализованной воды. В полученную смесь добавили 16 г *Galden* $\text{^{\circ}}\text{DO2}$ формулы $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n (\text{CF}_2\text{O})_m - \text{CF}_3$, имеющего $n/m = 20$ и среднюю молекулярную массу 450.

При температуре между 18 $^{\circ}$ и 50 $^{\circ}\text{C}$ смесь была в форме микроэмulsionи в виде прозрачного, термодинамически устойчивого раствора.

Реакция полимеризации

В 10-литровый реактор, оснащенный мешалкой, работающей при 545 об/мин, загрузили 6500 г воды, после вакуумирования, и микроэмulsionи перфторполиоксиалкиленов, приготовленной описанным способом. В реакторе создали давление посредством мономерной смеси, имеющей следующий молярный состав: 4% фтористого винилидена (VDF); 64% перфторметилвинилового спирта (PMVE); 32% тетрафторэтилена (TFE). На протяжении всей реакции поддерживали температуру 80 $^{\circ}\text{C}$ и относительное давление 22 бар.

Затем добавили в качестве инициатора полимеризации 0,182 г надсерно-кислого аммония (APS), растворенного в воде. После этого к реакционной смеси добавили 0,686 г 1,4-диодперфторбутана, растворенного в 1,3 и 3,24 г бромвинилового эфира (BVE).

Во время реакции давление поддерживали постоянным посредством подачи мономеров при следующем молярном отношении:

17% - фтористый винилиден, 38% - перфторметилвиниловый спирт, 45% - тетрафторэтилен. При каждом увеличении на 5% конверсии одновременно добавляли 0,686 г 1,4-диодперфторбутана, растворенного в 1,3 г *Galden* $\text{^{\circ}}\text{DO2}$, и 3,24 г бромвинилового эфира.

После 268 минут от начала реакции получили 2860 г полимера. Из реактора, охлажденного до комнатной температуры, удалили эмульсию, а полимер коагулировали путем добавки водного раствора сульфата алюминия. Полимер, отделенный и промытый водой, сушили в сушилке с воздушной циркуляцией при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов.

Характеристики полимера указаны в таблице 1. Затем продукт вулканизировали с применением перекисей, состав смеси для вулканизации и характеристики вулканизированного продукта представлены в таблице 2.

Измерения химической стойкости проводили путем окунания образца размером 77 x 12,5 x 2 мм, полученного путем формирования и последующей резки посредством вырубной штамповки в сосуд, содержащий 170 мл растворителя, при температуре и в течение времени, указанных в таблице 2.

Измерения стойкости к воздействию пара проводили на таком же образце, который применяли в испытаниях на химическую стойкость, в автоклаве, содержащем воду, при температуре и в течение времени, указанных в таблице 2.

Пример 2.

В реактор ёмкостью 10 литров, оснащенный мешалкой, работающей при 545 об/мин, загрузили, после создания вакуума, 6500 г воды и микроэмulsionи перфторполиоксиалкиленов, приготовленную, как описано в примере 1. В реакторе создали давление посредством монометрической смеси, имеющей следующий молярный состав:

10 3% фтористого винилидена (VDF); 60% перфторметилвинилового эфира (PMVE); 37% тетрафторэтилена (TFE). В течение всей реакции поддерживали температуру 80 $^{\circ}\text{C}$ и относительное давление 25 бар.

15 Затем добавили, в качестве инициатора полимеризации, 0,26 г персульфата аммония (APS), растворенного в воде. После этого в реакционную смесь добавили 14,4 г 1,6-диодперфторексана, растворенного в 25,2 г *Galden* $\text{^{\circ}}\text{DO2}$ и 3,186 г бромвинилового эфира (BVE).

20 Во время реакции давление поддерживали на постоянном уровне путем подачи мономеров при следующих молярных отношениях: 10% фтористого винилидена, 40% перфторметилвинилового эфира, 50% тетрафторэтилена. При каждом увеличении на 5% конверсии добавляли 3,186 г бромвинилового эфира.

25 После 305 минут от начала реакции получили 2950 г полимера. Из реактора, охлажденного до комнатной температуры, удалили эмульсию, а полимер коагулировали путем добавки водного раствора сульфата алюминия. Отдельный и промытый полимер сушили при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов в сушилке с воздушной циркуляцией.

30 35 В таблице 1 представлены, как таковые, характеристики полимера. Затем продукт вулканизировали с применением перекисей. Состав смеси для вулканизации и характеристики вулканизированного продукта указаны в таблице 2.

40 Измерения химической стойкости и стойкости к воздействию пара проводили, как описано в примере 1.

Формула изобретения:

45 1. Фторэластомеры, включающие 33-75 мол.% звеньев тетрафторэтилена, 15 - 45 мол. % звеньев перфторвинилового эфира и 10 - 22 мол.% звеньев винилиденфторида.

50 2. Фторэластомеры по п.1, включающие 40 - 60 мол.% звеньев тетрафторэтилена, 20 - 40 мол. % звеньев перфторвинилового эфира и 12 - 20 мол.% звеньев винилиденфторида.

3. Фторэластомеры по пп. 1 и 2, в которых перфторвиниловый эфир имеет общую формулу

$$\text{CF}_2 = \text{CFO} - \text{R}_f,$$

55 где R_f - перфторалкил $\text{C}_1 - \text{C}_6$ или перфторалкил $\text{C}_2 - \text{C}_9$, содержащий одну или несколько эфирных групп.

4. Фторэластомеры по п. 3, в которых перфторвиниловый эфир выбран из группы, включающей перфторметилвиниловый эфир, перфторэтилвиниловый эфир,

перфторпропилвиниловый эфир, перфтор(2-н-пропокси-пропилвиниловый эфир), перфтор(3-метоксипропилвиниловый эфир), перфтор(2-метокси-этилвиниловый эфир),

перфтор(3,6,9-триокса-5,8-диметилдодек-1-ен), перфтор(5-метил-3,6-диоксанон-1-ен), их

R U ? 1 2 2 5 5 0 C 1

смеси.

5. Фторэластомеры по п. 4, в которых перфторвиниловый эфир выбран из группы, включающей перфторметилвиниловый эфир и перфторпропилвиниловый эфир.

6. Фторэластомеры по пп.1 - 5, включающие атомы иода и/или брома в структуре фторэластомера и/или в концевых положениях.

7. Фторэластомеры по пп.1 - 6, представляющие собой сополимеры, полученные сополимеризацией тетрафторэтилена, перфторвинилового

эфира и винилиденфторида в водной эмульсии в присутствии микроэмulsionи перфторполиоксиалкиленов или перфторполиоксиалкиленов, имеющих концевые группы и/или структурные единицы, содержащие водород и, возможно, в присутствии иодированных и/или бромированных регуляторов степени полимеризации.

8. Фторэластомеры по пп.1 - 7, применяемые для изготовления уплотняющих колец.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

R U 2 1 2 2 5 5 0 C 1

Т а б л и ц а I.

П р и м е р	I	2
Состав полимера (% мольный):		
тетрафторэтилен (TFE)	47	52
Перфторметилвиниловый эфир (PMVE)	33	35
Фтористый винилиден (VDF)	20	13
Вязкость по вискозиметру Муни, ML 121°C (I + IO) (ASTM D1646)	50	20
Температура стеклования, T_g (ASC) ($^{\circ}\text{C}$) (ASTM D3418-82)	-16,1	-15,0

C 1

R U ? 1 2 2 5 5 0 C 1

R U 2 1 2 2 5 5 0 C 1

Т а б л и ц а 2

П р и м е р	I	2	C 1
Состав смеси для вулканизации:			
Полимер (грамм)	100	100	
Lureco® 101 XL части (на сто частей каучука)	3	1,5	
Drimix® TAIC - " -	4	2	
ZnO - " -	5	5	
Углеродная сажа МТ - " -	30	15	
Характеристики смеси для вулканизации:			
OFR 177°C ачс 3,12' (ASTM D2084-81)			
ML (фунты. дюйм)	9	3	
MH - " -	130	III	
t ₅₀ (секунды)	39	60	
t' 90 -" -	129	159	
Характеристики вулканизата после вулканизации в прессе при 170°C в течение 10' и последующей сушки в сушилке (*)			
Механические свойства (ASTM D 412-83)			
Модуль (МПа)	16,8	5,5	R U
Предел прочности на разрыв при растяжении, (МПа)	20,4	16,6	2 1 2 2 5 5 0
Относительное удлинение при разрыве (%)	II8	I72	C 1
Твердость по Шору A (деление)	80	65	
* Испытание TR (ASTM D II329)			
TR 10%	-10	-9	
TR 30%	-6	-4	
TR 50%	-3,3	-2,3	

R U
2 1 2 2 5 5 0
C 1

П р и м е р

Усадка при сжатии 200⁰С в течение
70 часов (АЭТМ Ø 395)

диск (35 x 12,5 мм), (%)	I3	I0
диск (13 x 6 мм), (%)	I9	I8
таблетки (6 мм), (%)	20	24

* Химическая стойкость:

- в метилтербутиловом эфире при температуре

55 ⁰ в течение 70 часов	ΔV (%)	+I8,9	+I4
	ΔP (%)	+ 6,8	+ 6

- в ацетоне при 25⁰С

в течение 24 часов,	ΔV (%)	+II,4	-
	ΔP (%)	+ 4,3	-

- в NaOH при 55⁰С в течение

70 часов	ΔV (%)	+ I	-
(27% - раствор)	ΔP (%)	+ 0,3	-

стойкость к воздействию пара

при 250⁰С в течение 70 часов

	ΔV (%)	+I0,5	+ 7
	ΔP (%)	+ 2,4	+ 2

(*) при 230⁰С в течение 24 часов (Пример I)

при 200⁰С в течение 8 часов (Пример 2)

R U ? 1 2 2 5 5 0 C 1

R U 2 1 2 2 5 5 0 C 1