



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008100105/04, 14.07.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.07.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.07.2005 GB 0514387.0

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2009 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 10.09.2011 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2004067588 A1, 12.08.2004. WO
03087179 A1, 23.10.2003. WO 02095121 A1,
28.11.2002. RU 2128667 C1, 10.04.1999.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.02.2008(86) Заявка РСТ:
US 2006/027144 (14.07.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/011631 (25.01.2007)Адрес для переписки:
125009, Москва, Романов пер., 4, стр. 2,
Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС,
пат.пов. О.М.Безруковой

(72) Автор(ы):

ХИНТЦЕР Клаус (DE),
ЮРГЕНС Майкл (DE),
КАСПАР Харалд (DE),
ЛОКХААС Кай Х. (DE),
МАУРЕР Андреас Р. (DE),
ЗИПЛИС Тилман (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ Инновейтив Пропертиз Компани (US)

(54) ВОДОЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРНОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО
ВЕЩЕСТВА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к водоземulsionной полимеризации фторированных мономеров с использованием перфторполиэфирных соединений. Описан способ получения фторсодержащего полимера, включающий водоземulsionную полимеризацию одного или нескольких фторированных мономеров, причем указанная водоземulsionная полимеризация проводится в присутствии перфторированного полиэфира

в качестве эмульгатора, а указанный перфторированный полиэфир выбирается из группы, состоящей из перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (I): $CF_3-(OCF_2)_m-O-CF_2-X$ (I), где m имеет величину от 1 до 3 и X представляет собой группу карбоновой кислоты или ее соли; перфторированные полиэфиры в соответствии с формулой (II): $CF_3-O-(CF_2)_3-O-L-Y$ (II), где L представляет собой двухвалентную соединительную группу,

выбранную из $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $-\text{CF}_2-$, и Y представляет собой группу карбоновой кислоты или ее соли; смесей перфторированных полиэфиров, которые соответствуют формуле (I), (II), или комбинации этих соединений. Также описана водная дисперсия, в состав которой входит фторсодержащий полимер и перфторированный полиэфир в качестве

эмульгатора, причем указанный перфторированный полиэфир выбирается из группы, состоящей из перфторированных полиэфиров, указанных выше. Описан способ, включающий нанесение покрытий или пропитывание субстрата с помощью указанной выше водной дисперсии. Технический результат - образование стабильных дисперсий с использованием более благоприятных для экологии технологий. 3 н. и 10 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 4 2 8 4 3 4 C 2

RU 2 4 2 8 4 3 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 14/18 (2006.01)*C08F 2/24* (2006.01)*C09D 127/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008100105/04, 14.07.2006**(24) Effective date for property rights:
14.07.2006

Priority:

(30) Priority:
15.07.2005 GB 0514387.0(43) Application published: **20.08.2009 Bull. 23**(45) Date of publication: **10.09.2011 Bull. 25**(85) Commencement of national phase: **15.02.2008**(86) PCT application:
US 2006/027144 (14.07.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/011631 (25.01.2007)

Mail address:

**125009, Moskva, Romanov per., 4, str. 2, Skvajr,
Sanders ehnd Dempshi (Moskva) LLS, pat.pov.
O.M.Bezrukovoj**

(72) Inventor(s):

**KhINTTsER Klaus (DE),
JuRGENS Majkl (DE),
KASPAR Kharald (DE),
LOKKhAAS Kaj Kh. (DE),
MAURER Andreas R. (DE),
ZIPPLIS Tilman (DE)**

(73) Proprietor(s):

3M Innovejtiv Propertiz Kompani (US)**(54) WATER-EMULSION POLYMERISATION OF FLUORINATED MONOMERS USING PERFLUOROPOLYETHER SURFACTANT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a method of producing a fluorine-containing polymer which involves water-emulsion polymerisation of one or more fluorinated monomers, wherein said water-emulsion polymerisation is carried out in the presence of perfluorinated polyether as an emulsifying agent, and said perfluorinated polyether is selected from a group comprising perforated polyethers which have the formula (I) given above: $\text{CF}_3\text{-(OCF}_2\text{)}_m\text{-O-CF}_2\text{-X}$ (I), where m assumes values from 1 to 3 and X is a carboxylic acid group or salt thereof; perfluorinated polyethers of formula (II): $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-L-Y}$ (II), where L is a divalent

connecting group selected from $\text{-CF(CF}_3\text{)-}$, $\text{-CF}_2\text{-}$, and Y is carboxylic acid group or salt thereof; mixtures of perfluorinated polyethers of formula (I), (II) or combinations of said compounds. Described also is an aqueous dispersion which contains a fluorine-containing polymer and perfluorinated polyether as an emulsifying agent. Said perfluorinated polyether is selected from a group consisting of perfluorinated polyethers given above. Described is a method which involves applying coatings or saturating a substrate with said aqueous dispersion.

EFFECT: formation of stable dispersions using more environmentally friendly methods.

13 cl, 2 tbl, 5 ex

Перекрестная ссылка на родственную заявку

В настоящей заявке объявляется приоритет перед заявкой на патент Великобритании №GB0514387.0, зарегистрированной 15 июля 2005 г. и включенной в настоящий документ по ссылке на ее содержание.

В настоящем изобретении представлена водоэмульсионная полимеризация фторированных мономеров для синтеза фторсодержащих полимеров.

Предпосылки изобретения

Фторсодержащие полимеры, то есть полимеры с фторированной углеродной цепью, давно известны и широко применяются в различных отраслях благодаря таким полезным свойствам, как термостойкость, химическая устойчивость, устойчивость к различным метеоусловиям и воздействию ультрафиолетового света и т.д. Различные фторсодержащие полимеры описаны, например, в монографии "Современные фторполимеры" ("Modern Fluoropolymers", под редакцией John Scheirs, Wiley Science 1997). К числу широко известных или применяемых на коммерческой основе фторсодержащих полимеров относятся политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) и гексафторпропилена (ГФП) (ФЭП-полимеры), перфторалкокси-сополимеры (ПФА), сополимеры этилена-тетрафторэтилена (ЭТФЭ), тройные сополимеры тетрафторэтилена, гексафторпропилена и винилиденфторида (ТГВ) и поливинилиденфторидные полимеры (ПВДФ). К числу коммерчески используемых фторсодержащих полимеров относятся также фторэластомеры и термопластические фторсодержащие полимеры.

Известно несколько способов получения фторсодержащих полимеров. К числу таких способов относятся такие способы, как полимеризация в суспензии, описанная, например, в патенте США №3,855,191, в патенте США №4,439,385 и в европейском патенте EP 649863; водоэмульсионная полимеризация, раскрываемая, в частности, в патенте США №3,635,926 и в патенте США №4,262,101; полимеризация в растворе, раскрываемая, в частности, в патенте США №3,642,742, в патенте США №4,588,796 и в патенте США №5,663,255; полимеризация в среде сверхкритического CO₂, раскрываемая, в частности, в патенте Японии №46011031 и европейском патенте EP 964009 и полимеризация в газовой фазе, раскрываемая, в частности, в патенте США №4,861,845.

В настоящее время к числу наиболее широко применяемых способов полимеризации относятся полимеризация в суспензии и особенно водоэмульсионная полимеризация. Как правило, водоэмульсионная полимеризация проводится как полимеризация в присутствии фторированного поверхностно-активного вещества, которое обычно используется для стабилизации образовавшихся полимерных частиц. Полимеризация в суспензии обычно не включает использование поверхностно-активного вещества, но приводит к образованию полимерных частиц более крупного размера, чем при водоэмульсионной полимеризации. Таким образом, полимерные частицы при полимеризации в суспензии быстро оседают, тогда как в случае дисперсий, полученных в результате при эмульсионной полимеризации, обычно достигается более высокая стабильность в течение длительного периода времени.

Водоэмульсионная полимеризация, при которой не используется ни одно из поверхностно-активных веществ, описана в патенте США №5,453,477 и заявках WO 96/24622 и WO 97/17381 как способ получения, в основном, гомо и сополимеров хлортрифторэтилена (ХТФЭ). Например, в заявке WO 97/17381 раскрывается способ водоэмульсионной полимеризации в отсутствие поверхностно-активного вещества, тогда как радикальная система инициации восстановителя и окислителя используется

для инициации полимеризации, в связи с чем система инициации добавляется одной или несколькими дополнительными порциями в процессе полимеризации. Так называемая безэмульгаторная полимеризация раскрывается также в заявках WO 02/88206 и WO 02/88203. В последней заявке на получение патента указывается, что использование

5 диметилового эфира или метил-трет-бутилового эфира снижает до минимума образование низкомолекулярных фракций, которые можно экстрагировать из фторсодержащего полимера. В заявке описывается WO 02/88207 безэмульгаторный способ полимеризации с использованием некоторых агентов-переносчиков цепи для

10 снижения до минимума водорастворимых фторсодержащих веществ. Безэмульгаторный способ полимеризации описывается также в российском патенте RU 2158274, посвященном получению эластомерного сополимера гексафторпропилена и винилиденфторида.

Несмотря на тот факт, что безэмульгаторные способы полимеризации хорошо

15 известны, процесс водоэмульсионной полимеризации в присутствии фторированных поверхностно-активных веществ по-прежнему остается желательным процессом синтеза фторсодержащих полимеров, так как он может обеспечить образование стабильных дисперсий из фторполимерных частиц с высоким выходом и с

20 использованием более благоприятных для экологии технологий, чем, например, полимеризация в среде с органическим растворителем. Зачастую процесс эмульсионной полимеризации проводится с использованием какой-либо перфторалкановой кислоты или ее соли в качестве поверхностно-активного вещества.

Использование таких поверхностно-активных веществ является обычным

25 подходом, поскольку они обеспечивают конечному продукту широкое разнообразие желательных свойств, таких как высокая скорость полимеризации, благоприятные свойства для сополимеризации фторированных олефинов с сомономерами, можно получить дисперсии с частицами небольшого размера, хороший выход полимеризации,

30 то есть можно добиться получения большого содержания твердого вещества, хорошей стабильности дисперсий и так далее. В то же время при использовании таких поверхностно-активных веществ могут возникнуть экологические проблемы, и, кроме того, такие поверхностно-активные вещества являются довольно дорогими. Для проведения эмульсионной полимеризации фторированных мономеров вместо

35 перфторалкановых кислот или их солей специалистами предложены также альтернативные поверхностно-активные вещества.

Например, поверхностно-активные вещества, соответствующие общей формуле $R_f-C_2H_4-SO_3M$, где R_f представляет собой перфторированную алифатическую группу и

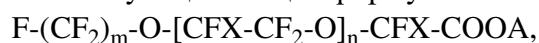
40 где M представляет собой катион, раскрыты в патенте США №5,789,508, в патенте США №4,025,709, в патенте США №5,688,884 и в патенте США №4,380,618.

В патенте США №5,763,552 раскрываются частично фторированные поверхностно-активные вещества, соответствующие общей формуле $R_f(CH_2)_m-R'_f-COOM$, где R_f представляет собой перфторированную алкильную группу или перфторированную

45 алкоксигруппу длиной от 3 до 8 атомов углерода, R'_f представляет собой перфторалкилен длиной от 1 до 4 атомов углерода, m - целое число от 1 до 3.

В патенте США №4,621,116 описываются перфторалкоксибензолсульфоновые кислоты и их соли при водоэмульсионной полимеризации фторированных мономеров.

В патенте США №3,271,341 дается описание перфторированных полиэфиров, соответствующих общей формуле:



где m - целое число от 1 до 5, X - или F, или CF_3 , A представляет собой

одновалентный катион и n - целое число от 0 до 10. Предлагается использовать эти перфторполиэфиры в качестве эмульгаторов при эмульсионной полимеризации этилен-ненасыщенных мономеров.

В публикации США №2005/0090613 раскрываются фторированные полиэфиры, соответствующие формуле:



где m - целое число от 3 до 10, X представляет собой F или перфторированную алкильную группу, n - 0, 1 или 2 и A представляет собой противоион к карбоксильному аниону. Предлагается использовать эти полиэфиры в качестве эмульгаторов при эмульсионной полимеризации фторированных олефинов.

Использование перфторированных полиэфиров, имеющих нейтральные концевые группы, при водозэмульсионной полимеризации раскрывается в патенте США №4,864,006, в патенте США №4,789,717 и европейском патенте EP 625526. Например, в патенте США №4,864,006 и европейском патенте EP 625526 раскрывается использование микроэмульсии, полученной из перфторированных полиэфиров, имеющих нейтральные концевые группы, при водозэмульсионной полимеризации фторированных мономеров. В одном из частных вариантов осуществления изобретения предлагается использовать перфторированный полиэфир с карбоксильными концевыми группами для эмульсификации нейтрального перфторированного полиэфира.

В европейском патенте EP 1,334,996 приводится описание некоторых перфторированных полиэфиров, содержащих группы карбоновых кислот или их солей на обоих концах полимерной цепи, то есть эти перфторированные полиэфиры являются бифункциональными. Предлагается использовать такие перфторированные полиэфиры в водных дисперсиях фторсодержащих полимеров и при получении такой дисперсии способом водозэмульсионной полимеризации.

В публикации WO 00/71590 предлагается использование комбинации перфторполиэфирных поверхностно-активных веществ, содержащих группу карбоновой кислоты или ее соли с фторалкильной карбоновой кислотой или сульфоновой кислотой или ее солью. При этом указывается, что перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества сами по себе являются не очень сильными поверхностно-активными веществами.

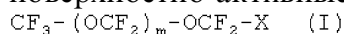
Краткое описание изобретения

В настоящее время было бы желательно найти альтернативный способ проведения эмульсионной полимеризации, при котором можно было бы исключить использование перфторалкановых кислот или их солей в качестве фторированного поверхностно-активного вещества. В частности, было бы желательно найти такое альтернативное поверхностно-активное вещество или диспергирующее средство, которое было бы, в частности, менее опасным с экологической точки зрения, например обладало низкой токсичностью и/или показывало низкий или нулевой уровень биоаккумуляции. Также было бы желательно, чтобы такое альтернативное поверхностно-активное вещество обладало достаточно высокой химической и термической устойчивостью, создавая возможность полимеризации в широком диапазоне температурных и/или, например, барометрических условий. Желательно, чтобы альтернативное поверхностно-активное вещество или диспергирующее средство давало возможность проводить полимеризацию при более высокой скорости, обеспечивало хорошую стабильность дисперсии, большой выход, высокую способность к сополимеризации и/или возможность получения частиц с широким диапазоном размеров, включая частицы

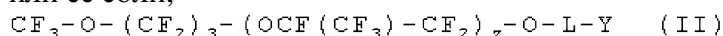
небольшого размера.

При этом не должно быть негативного влияния на свойства полученного фторсодержащего полимера, а в предпочтительном варианте они должны улучшиться. Желательно, чтобы полученные дисперсии обладали хорошими или исключительно хорошими свойствами для применения при нанесении покрытий и/или пропитывании субстратов, в том числе, например, хорошими пленкообразующими свойствами. Также было бы желательно, чтобы полимеризацию можно было проводить стандартным и экономически эффективным способом, предпочтительно с использованием оборудования, которое обычно используется при водоэмульсионной полимеризации фторированных мономеров. Кроме того, может быть желательно восстановить альтернативное поверхностно-активное вещество или диспергирующее средство из сточных вод и/или удалить или восстановить такое поверхностно-активное вещество из дисперсии после завершения полимеризации. Желательно, чтобы такое восстановление можно было проводить несложным, стандартным и экономически эффективным способом.

Показано, что перфторированные полиэфир, соответствующие формулам (I) или (II), эффективно действуют при водоэмульсионной полимеризации, даже если они используются без добавления других поверхностно-активных веществ, таких как перфторалкановые кислоты и их соли. В частности, такие перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества соответствуют формуле (I) или (II)



где m имеет величину от 1 до 6 и X представляет собой группу карбоновой кислоты или ее соли;



где z имеет величину 0, 1, 2 или 3, L представляет собой двухвалентную соединительную группу, выбранную из -CF(CF₃)-, -CF₂- и -CF₂CF₂-, а Y представляет собой группу карбоновой кислоты или ее соли.

В качестве примеров солей карбоновых кислот можно назвать натриевые, калиевые и аммонийные (NH₄) соли.

Таким образом, один из аспектов настоящего изобретения связан с представлением способа получения фторсодержащего полимера, включающего водоэмульсионную полимеризацию одного или нескольких фторированных мономеров, причем указанная водоэмульсионная полимеризация проводится в присутствии перфторированного полиэфир в качестве эмульгатора, а указанный перфторированный полиэфир выбирается из группы, состоящей из перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (I), перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (II), и смесей перфторированных полиэфиров, которые соответствуют формуле (I) и/или (II).

В дополнительном аспекте настоящего изобретения представлена водная дисперсия фторсодержащего полимера, содержащая перфторированный полиэфир в качестве эмульгатора, причем указанный перфторированный полиэфир выбирается из группы, состоящей из перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (I), перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (II), и смесей перфторированных полиэфиров, которые соответствуют формуле (I) и/или (II).

Поскольку водоэмульсионную полимеризацию можно проводить без необходимости использования перфторалкановой кислоты, можно легко получать дисперсии, которые не содержат таких перфторалкановых кислот или их солей. Таким

образом, в дополнительном аспекте настоящего изобретения представлена водная дисперсия фторсодержащего полимера, которая содержит перфторированный полиэфир, выбранный из группы, состоящей из перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (I), перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (II), и смесей перфторированных полиэфиров, которые соответствуют формуле (I) и/или (II) в качестве эмульгатора, причем данная водная дисперсия не содержит перфторированных алкановых кислот или их солей.

10 Подробное описание изобретения

Полученные дисперсии могут найти применение в различных отраслях, в том числе для нанесения покрытий и пропитывания субстратов. Как правило, при применении в этих областях в дисперсию следует добавлять неионное поверхностно-активное вещество. В связи с этим в дополнительном аспекте настоящего изобретения представлены водные дисперсии фторсодержащего полимера, которые содержат перфторированный полиэфир, выбранный из группы, состоящей из перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (I), перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (II), и смесей перфторированных полиэфиров, которые соответствуют формуле (I) и/или (II), в качестве эмульгатора и дополнительно содержат неионное поверхностно-активное вещество, как правило, в количестве от 1 до 12% (весовых %) от общего веса твердого вещества фторсодержащих полимеров.

Водоземulsionную полимеризацию фторированных мономеров, в том числе газообразных фторированных мономеров, можно проводить с использованием одного или нескольких перфторированных полиэфиров в соответствии с формулой (I) и/или (II) в качестве эмульгатора. В одном из частных вариантов осуществления изобретения может быть проведен процесс полимеризации перфторированного полиэфира или смеси перфторированных полиэфиров в соответствии с формулой (I). В другом варианте осуществления изобретения используется перфторированный полиэфир или смесь перфторированных полиэфиров в соответствии с формулой (II). В еще одном варианте осуществления изобретения используется смесь одного или нескольких перфторированных полиэфиров в соответствии с формулой (I) и одного или нескольких перфторированных полиэфиров в соответствии с формулой (II).

Перфторированные полиэфиры согласно формуле (I) являются коммерчески доступными и поставляются АО АНЛЕС (Anies Ltd.), г. Санкт-Петербург, Россия. Эти вещества можно получить, например, так, как описано в статье Бршова и Поповой (Brshov, Porova) в журнале Fluorine Notes 4(11), 2002. Кроме того, эти перфторированные полиэфиры, как правило, образуются в качестве промежуточных продуктов при производстве оксида гексафторпропилена путем непосредственного окисления гексафторпропилена.

Перфторированные полиэфиры в соответствии с формулой (II) можно получить из реагентов, которые используются также при производстве фторированных виниловых эфиров, как описано в патенте США №6,255,536. В связи с этим такие перфторированные полиэфиры могут быть получены экономически привлекательным способом, так как их можно получать из других исходных продуктов, которые могут быть использованы и необходимы при производстве фторсодержащих мономеров и фторсодержащих полимеров.

В рамках настоящего изобретения перфторированный полиэфир используется при водоземulsionной полимеризации одного или нескольких фторированных

мономеров, в частности газообразных фторированных мономеров. Под термином "газообразные фторированные мономеры" понимаются мономеры, которые в условиях полимеризации находятся в газообразном состоянии. В одном из частных вариантов осуществления изобретения процесс полимеризации фторированных мономеров начинается в присутствии перфторированного полиэфира, то есть процесс полимеризации инициируется в присутствии перфторированного полиэфира.

Количество используемого перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества может изменяться в зависимости от требуемых свойств, таких как количество твердых веществ, размера частиц и так далее. Как правило, количество перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества находится в диапазоне от 0,01 весового процента от общего веса воды при полимеризации до 5 вес.%, например от 0,05 вес.% до 2 вес.%. Диапазон наиболее часто используемых концентраций составляет от 0,05 вес.% до 1 вес.%. Поскольку инициация процесса полимеризации, как правило, происходит в присутствии перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, не исключена возможность добавления дополнительного количества перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества в процессе полимеризации, хотя, как правило, это не является необходимым. Тем не менее может оказаться желательно добавить тот или иной мономер в полимеризационную смесь в виде водной эмульсии.

Например, фторированные мономеры и, в частности, перфторированные сомономеры, которые являются жидкими в условиях полимеризации, могут быть успешно добавлены в виде водной эмульсии. Такую эмульсию этих сомономеров предпочтительно получать с использованием перфторированного полиэфира в качестве эмульгатора.

Водоэмульсионную полимеризацию можно проводить при температурах в диапазоне от 10 до 100°C, предпочтительно от 30°C до 80°C, и при давлении, как правило, от 2 до 30 бар, в частности от 5 до 20 бар. Температура реакции может изменяться в процессе полимеризации с тем, чтобы повлиять на молекулярно-массовое распределение, то есть, чтобы получить более широкое молекулярно-массовое распределение или получить бимодальное или мультимодальное молекулярно-массовое распределение.

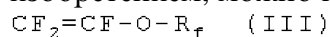
Водоэмульсионную полимеризацию, как правило, инициируют с помощью инициатора, в том числе любого из инициаторов, которые известны как подходящие для инициации свободно-радикальной полимеризации фторированных мономеров. К числу подходящих инициаторов относятся пероксиды, азосоединения и инициаторы на основе окислительно-восстановительных агентов. В качестве конкретных примеров пероксидных инициаторов можно назвать перекись водорода, пероксид натрия или бария, диацилпероксиды, такие как диацетилпероксид, дисукцинилпероксид, дипропионилпероксид, дибутирилпероксид, дибензоилпероксид, бензоилацетилпероксид, пероксид диглутаровой кислоты и дилаурилпероксид, а также перкислоты и водорастворимые соли таких кислот, такие, например, как аммонийные, натриевые или калиевые соли. В качестве примеров таких перкислот можно назвать перуксусную кислоту. Можно использовать также эфиры перкислот, и среди примеров таких эфиров можно назвать трет-бутилпероксиацетат и трет-бутилпероксипивалат. Еще одним классом соединений, которые можно использовать в этом процессе, являются водорастворимые азосоединения. В число редокс-систем, подходящих для использования в качестве инициаторов входят, например, комбинации пероксодисульфата и сульфита или дисульфита водорода, комбинацию тиосульфата и пероксодисульфата или комбинацию пероксодисульфата и гидразина. В качестве

примеров неорганических соединений можно назвать, например, аммонийные, щелочные или щелочно-земельные соли персульфатов, пермарганцевой или марганцовистой кислоты или марганцовистых кислот. Персульфатный инициатор, например персульфат аммония (ПСА), можно использовать самостоятельно или
 5 можно использовать в комбинации с восстановительным агентом. К числу подходящих восстановителей относятся бисульфиты, такие, например, как бисульфит аммония или метабисульфит натрия, такие тиосульфаты, например, как тиосульфат аммония, калия или натрия, гидразины, азодикарбоксилаты и азодикарбоксилдиамид
 10 (АДА). Кроме того, в число восстановителей, которые можно использовать в этих целях, входят сульфоксилат формальдегида натрия (Rongalit®) или фторалкилсульфинаты, которые описаны в патенте США №5,285,002. Восстановитель обычно снижает период полураспада иницирующего персульфата. Кроме того, в реакционную смесь может быть в качестве катализатора добавлена соль металла,
 15 такого, например, как медь, железо или серебро. Количество инициатора может варьировать в определенных пределах и находиться в диапазоне между 0,01 вес.% (от общего веса твердого вещества полученного фторсодержащего полимера) и 1 вес.%. В одном из вариантов осуществления изобретения количество инициатора находится в
 20 диапазоне от 0,05 до 0,5 вес.%. В другом варианте осуществления это количество может находиться в диапазоне от 0,05 до 0,3 вес.%.

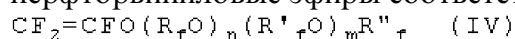
Система для водоземлюсионной полимеризации может дополнительно содержать другие материалы, такие как буферы и, при необходимости, комплексообразователи или агенты-переносчики цепи. В качестве примеров агентов-переносчиков цепи,
 25 которые можно использовать в этих целях, можно назвать диметилловый эфир и метил-трет-бутиловый эфир, алканы длиной от 1 до 5 атомов углерода, такие как этан, пропан и н-пентан, галогенизированные углеводороды, такие как CCl_4 , CHCl_3 и CH_2Cl_2 и водород-фторуглеродные соединения, такие как $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ (R134a).

В качестве примеров фторированных мономеров, которые можно полимеризовать с помощью перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества в качестве эмульгатора, можно назвать частично или полностью фторированные газообразные мономеры, включая фторированные олефины, такие как тетрафторэтилен,
 30 хлортрифторэтилен, гексафторпропилен, винилфторид, винилиденфторид, частично или полностью фторированные аллиловые эфиры и частично или полностью фторированные виниловые эфиры. В процессе полимеризации могут также участвовать нефторированные мономеры, такие как этилен и пропилен.

В качестве дополнительных примеров фторированных мономеров, которые можно
 40 использовать при водоземлюсионной полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, можно назвать соединения, соответствующие формуле:

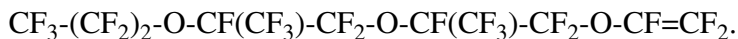


где R_f представляет собой перфторированную алифатическую группу, которая может содержать один или нескольких атомов кислорода. Предпочтительно, чтобы перфторвиниловые эфиры соответствовали общей формуле:



где R_f и R'_f - разные линейные или разветвленные перфторалкиленовые группы длиной 2-6 атомов углерода, m и n - независимые друг от друга целые числа в
 50 диапазоне 0-10, и R''_f представляет собой перфторированную алкильную группу длиной 1-6 атомов углерода. В качестве примеров перфторвиниловых эфиров, соответствующих представленным выше формулам, можно назвать перфтор-2-пропоксипропилвиниловый эфир (ППВЭ-2), перфтор-3-метокси-н-пропилвиниловый

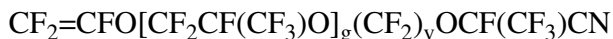
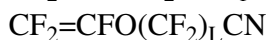
эфир, перфтор-2-метокси-этилвиниловый эфир, перфторметилвиниловый эфир (ПМВЭ), перфтор-н-пропилвиниловый эфир (ППВЭ-1) и



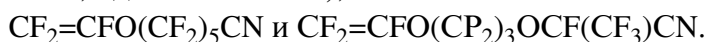
Помимо этого в процессе полимеризации могут участвовать сомомеры, которые имеют какую-либо функциональную группу, такую, например, как группа, способная участвовать в реакции пероксидной вулканизации. К таким функциональным группам относятся галогены, такие как Br или I, а также нитрильные группы. В качестве конкретных примеров таких сомомеров, которые можно перечислить в данном случае, можно назвать:

(а) бром- или йодо-(пер)фторалкил-(пер)фторвиниловые эфиры с формулой: $\text{Z}-\text{R}_f-\text{O}-\text{CX}=\text{CX}_2$, где каждая из групп X может быть похожа на другую или отличаться от других и представляет собой H или F, Z представляет собой Br или I, R_f представляет собой (пер)-фторалкилен C_1-C_{12} , факультативно содержащий хлор и/или эфирные атомы кислорода; например: $\text{BrCF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, и так далее; и

(б) бром- или йод-содержащие фторолефины, такие, например, которые соответствуют формуле: $\text{Z}'-(\text{R}_f')_r\text{CX}=\text{CX}_2$, где каждая из групп X независимо друг от друга представляет собой H или F, Z' представляет собой Br или I, R_f' представляет собой перфторалкилен C_1-C_{12} , факультативно содержащий атомы хлора, и r равняется 0 или 1; например: бромтрифторэтилен, 4-бром-перфторбутен-1, и так далее; или бромфторолефины, такие как 1-бром-2,2-дифторэтилен и 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутен-1. В качестве примеров нитрилсодержащих мономеров, которые можно использовать в этих целях, можно назвать соединения, которые соответствуют одной из следующих формул:



где L представляет собой целое число от 2 до 12; g представляет собой целое число от 0 до 4; k представляет собой 1 или 2; v представляет собой целое число от 0 до 6; u представляет собой целое число от 1 до 6, R_f представляет собой перфторалкилен или двухвалентную перфторэфирную группу. В качестве конкретных примеров нитрилсодержащих жидких фторированных мономеров можно назвать перфтор-(8-циано-5-метил-3,6-диокса-1-октен),



Согласно одному из конкретных вариантов осуществления изобретения в полимеризационную систему можно добавить фторированную жидкость. Под термином "жидкость" ("жидкий") подразумевается, что данное соединение должно находиться в жидком состоянии при температурных и барометрических условиях, применяемых в процессе полимеризации.

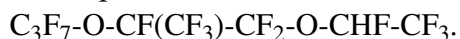
Как правило, фторированная жидкость имеет температуру кипения на уровне, по меньшей мере, 50°C , предпочтительно, по меньшей мере, 80°C при атмосферном давлении. В числе фторированных жидкостей можно назвать, в частности, высокофторированные углеводороды, а также жидкие фторированные момеры. Термин "высокофторированные" при использовании в связи с настоящим изобретением указывает на соединения, в которых большинство, а предпочтительно все атомы водорода замещены атомами фтора, а также соединения, в которых большинство атомов водорода замещено атомами фтора и в которых большинство

или все оставшиеся атомы водорода замещены атомами брома, хлора или йода. Обычно высокофторированное соединение, относящееся к настоящему изобретению, имеет очень небольшое количество атомов водорода, например 1 или 2, которые замещены галогеном, не являющимся фтором, и/или имеют только один или два оставшихся атома водорода.

Если не все атомы водорода замещены фтором или другим галогеном, то есть данное соединение не является перфторированным, то атомы водорода должны, как правило, находиться в таком положении на молекуле вещества, чтобы возможность переноса кинетической цепи по этому положению была практически исключена, то есть таким образом, чтобы это соединение оставалось инертным при полимеризации, то есть чтобы это вещество не принимало участия в свободнорадикальной полимеризации. Соединения, в которых все атомы водорода замещены атомами фтора и/или других галогенов, называются в данном документе "перфторированными".

Жидкие и фторированные углеводородные соединения, которые можно использовать в качестве фторированной жидкости, как правило, содержат от 3 до 25 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 20 атомов углерода, и могут содержать до 2 гетероатомов, выбранных из кислорода, серы или азота. Предпочтительно, чтобы высокофторированное углеводородное соединение представляло собой перфторированное углеводородное соединение. К числу подходящих перфторированных углеводородов относятся перфторированные насыщенные линейные, разветвленные насыщенные линейные, разветвленные и/или циклические алифатические соединения, такие как перфторированный линейный, разветвленный или циклический алкан; перфторированное ароматическое соединение, такое как перфторированный бензол, или перфторированный тетрадекагидрофенантрен. Это может также быть перфторированный алкиламин, например перфторированный триалкиламин. Кроме того, такое соединение может быть перфторированным циклическим алифатическим, таким как декалин; и предпочтительно гетероциклическим алифатическим соединением, содержащим атомы кислорода или серы в кольце, например, таким как перфтор-2-бутилтетрагидрофуран.

В качестве конкретных примеров перфторированных углеводородов можно назвать перфтор-2-бутилтетрагидрофуран, перфтордекалин, перфторметилдекалин, перфторметилциклогексан, перфтор-(1,3-диметилциклогексан), перфтордиметилдекагидронафталин, перфторфлюорен, перфтор(тетрадекагидрофенантрен), перфтортетракозан, перфторкеросины, октафторнафталин, олигомеры поли(хлортрифторэтилена), перфтор-(триалкиламин), например перфтор-(трипропиламин), перфтор-(трибутиламин), или перфтор-(трипентиламин), и октафтортолуол, гексафторбензол и коммерческие фторированные растворители, такие как Fluorinert FC-75, FC-72, FC-84, FC-77, FC-40, FC-43, FC-70, FC 5312 или FZ 348 - все производства компании "3M Company". Подходящим инертным жидким и высокофторированным углеводородным соединением является:



Фторированная жидкость может также содержать жидкий фторированный мономер в отдельности или в комбинации с вышеописанными жидкими фторированными соединениями. В качестве примеров жидких фторированных мономеров можно назвать мономеры, которые являются жидким в условиях проведения полимеризации и которые выбираются из следующих соединений: (пер)фторированные виниловые эфиры, (пер)фторированные аллиловые эфиры и (пер)фторированные алкилвиниловые мономеры.

Если используется фторированная жидкость, то, как правило, было бы предпочтительно провести эмульсификацию фторированной жидкости. Предпочтительно, чтобы фторированная жидкость была эмульсифицирована с помощью перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества. Кроме того, если при полимеризации используется фторированная жидкость, было бы желательно, чтобы, по меньшей мере, часть ее или вся жидкость была введена в начале полимеризации с тем, чтобы полимеризация инициировалась в присутствии эмульсифицированной фторированной жидкости. Использование фторированной жидкости может улучшать такие свойства, как высокая скорость полимеризации, встраивание сомономеров, и может снизить размер частиц и/или улучшить содержание твердых веществ, которые можно получить в конце полимеризации.

Водоэмульсионную полимеризацию можно использовать для получения целого ряда различных фторсодержащих полимеров, в том числе перфторированных полимеров, которые имеют полностью фторированную углеродную цепь, а также частично фторированных полимеров. Кроме того, водоэмульсионная полимеризация может привести к получению обрабатываемых в расплаве, или плавких, фторсодержащих полимеров, а также полимеров, которые не являются плавкими, такими как, например, политетрафторэтилен и так называемый модифицированный политетрафторэтилен. Процесс полимеризации может, кроме того, привести к получению фторсодержащих полимеров, которые можно вулканизовать с получением фторэластомеров, а также фтортермопластов. Фтортермопласты - это, как правило, фторсодержащие полимеры, которые имеют отчетливую и хорошо различимую точку плавления, обычно в диапазоне от 60 до 340°C или от 100 до 320°C. Таким образом, они находятся практически в кристаллической фазе. Фторсодержащие полимеры, которые используются для получения из них фторэластомеров, обычно являются аморфными и/или имеют незначительный уровень кристалличности, так что у этих фторсодержащих полимеров нет или практически нет какой-либо различимой точки плавления.

Водоэмульсионная полимеризация приводит к получению дисперсии фторсодержащего полимера в воде. Как правило, количество твердых веществ фторсодержащего полимера в дисперсии, полученной непосредственно в результате полимеризации, будет варьировать в диапазоне между 3% (в./в.) и примерно 40% (в./в.) в зависимости от условий полимеризации. Обычно эта величина находится в диапазоне от 5 и 30% (в./в.). Размер частиц (среднеобъемный размер частиц) фторсодержащего полимера обычно находится в диапазоне от 50 нм и 350 нм, причем типичный размер частиц находится в диапазоне от 100 нм до примерно 300 нм.

Количество перфторированного полиэфира в соответствии с формулой (I) и/или (II) в полученной дисперсии составляет, как правило, от 0,001 и 5 вес.% от общего количества твердого вещества фторполимера в дисперсии. Типичное количество может находиться в пределах диапазона от 0,01 до 2 вес.% или от 0,02 до 1 вес.%.

Фторсодержащий полимер может быть выделен из дисперсии способом осаждения, если желательно получение полимера в твердой форме. Кроме того, в зависимости от требований приложения, для которого требуется и будет использоваться данный фторсодержащий полимер, фторсодержащий полимер может быть постфторированным в результате процесса, при котором происходит превращение всех термически нестабильных концевых групп в стабильные CF₃-концевые группы. Фторсодержащий полимер может быть постфторированным, как описано, например, в европейском патенте EP 222945. Как правило, фторсодержащий полимер

подвергается процессу постфторирования таким образом, чтобы количество концевых групп в составе фторсодержащего полимера, отличных от CF_3 , было меньше, чем 80 на миллион атомов углерода.

Для нанесения покрытий, однако, желательно получить водную дисперсию фторсодержащего полимера, и поэтому возникает необходимость выделения или осаждения фторсодержащего полимера из дисперсии. Чтобы получить дисперсию фторсодержащего полимера, подходящую для применения при нанесении покрытий, таких как, например, при пропитке тканей или при нанесении покрытий на металлические субстраты при изготовлении, например, кухонной посуды, как правило, было бы желательно добавление дополнительных стабилизирующих поверхностно-активных веществ и/или повышение содержания твердых веществ в составе фторполимера. Например, к дисперсии фторсодержащего полимера можно добавить неионные стабилизирующие поверхностно-активные вещества. Обычно такие ПАВ добавляют к системе в количестве от 1 до 12% (в./в.) от общей массы твердого вещества фторсодержащего полимера. В качестве примеров неионных поверхностно-активных веществ, которые можно добавить для этих целей, можно назвать

$$\text{R}^1-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-[\text{R}^2\text{O}]_m-\text{R}^3 \quad (\text{V})$$

где R^1 представляет собой ароматическую или алифатическую углеводородную группу, имеющую, по меньшей мере, 8 атомов углерода, R^2 представляет собой алкилен, имеющий 3 атома углерода, R^3 представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкильную группу, n имеет величину от 0 до 40, m имеет величину от 0 до 40, причем сумма $n+m$ составляет, по меньшей мере, 2. Очевидно, что в вышеприведенной формуле (V) единицы, отмеченные индексами n и m , могут появляться в виде блоков или они могут быть представлены в альтернативной или случайной конфигурации. В качестве примеров неионных поверхностно-активных веществ в соответствии с вышеприведенной формулой (V) можно назвать алкилфенол-оксиэтилаты, такие как этоксилированный p -изооктилфенол, который продается под торговым названием TRITONTM, например TRITONTM X 100, в котором количество этоксилированных единиц составляет около 10, или TRITONTM X 114, в котором количество этоксилированных единиц составляет примерно от 7 до 8. Кроме того, в числе дополнительных примеров можно назвать соединения, в которых R^1 в вышеприведенной формуле (V) представляет собой алкильную группу длиной от 4 до 20 атомов углерода, m равняется 0, а R^3 представляет собой водород. Примером такого соединения является изотридеканол, этоксилированный примерно 8 этокси-группами, который продается под торговым названием GENAPOL®X080 и производится компанией Clariant GmbH. Можно также с успехом использовать неионные поверхностно-активные вещества в соответствии с формулой (V), в которых гидрофильная часть содержит блок-сополимер этоксигрупп и пропоксигрупп. Такие неионные поверхностно-активные вещества известны на рынке и производятся компанией Clariant GmbH под торговыми названиями GENAPOL® PF 40 и GENAPOL® PF 80.

Количество твердого вещества фторсодержащего полимера в дисперсии может быть при необходимости или при желании увеличено путем концентрирования до уровня от 30 до 70 вес.%. Можно использовать любые из известных способов концентрирования, включая ультрафильтрацию и термическое концентрирование.

Полученный фторсодержащий полимер может быть использован в обычном порядке в большинстве приложений факультативно после добавления неионного

поверхностно-активного вещества и/или концентрирования и без удаления перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества.

Тем не менее, по соображениям экономического порядка, например, снижения затрат, может оказаться желательным удаление перфторированного полиэфира из дисперсии. Показано, что перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество можно легко удалить из водной дисперсии с помощью анионообменной смолы. В связи с этим неионное поверхностно-активное вещество, например, как описано выше, добавляют к дисперсии фторсодержащего полимера, как правило, в количестве от 1 до 12 вес.%, а затем дисперсия фторсодержащего полимера приводится в соприкосновение с анионообменной смолой. Такой способ подробно описан в публикации WO 00/35971. Процесс анионного обмена предпочтительно проводится в сильно щелочных условиях. В связи с этим предпочтительно, чтобы ионообменная смола находилась в ОН-форме, хотя можно также использовать и такие анионы, как фторид или сульфат. Удельная щелочность ионообменной смолы не является критическим показателем. Сильноосновные смолы являются предпочтительными вследствие их более высокой эффективности. Такой процесс может быть выполнен путем пропускания дисперсии фторсодержащего полимера через колонку, заполненную ионообменной смолой, или, в альтернативном варианте, дисперсию фторсодержащего полимера можно встряхивать с ионообменной смолой, а после этого можно отделить дисперсию фторсодержащего полимера фильтрацией. Перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество можно впоследствии восстановить из анионообменной смолы после элюции загруженной смолы. Подходящей смесью для элюирования анионообменной смолы является смесь хлорида аммония, метанола и воды.

ПРИМЕРЫ

Способы анализа

Определение размера частиц латекса проводили способом динамического светорассеяния на аппарате Malvern Zetazizer 1000 HSA в соответствии с требованиями ISO/DIS 13321. Перед проведением измерений образцы полимерного латекса, полученного в результате полимеризации, разбавляли раствором KCl (0,001 моль/л). Во всех случаях температура при измерении составляла 25°C. Приведенная средняя величина является Z-средним диаметром частиц.

SSG

Плотность полимера измеряли в соответствии со способом ASTM 4894-4.

Содержание твердого (сухого) вещества

Для определения содержания сухого вещества образец латекса в течение 30 минут подвергали воздействию температуры до 250°.

Использованные перфторированные полиэфир-эмульгаторы:

CF ₃ -O-C ₃ F ₆ -O-CF(CF ₃)-COONH ₄	Вещество 1
CF ₃ -O-(CF ₂) ₃ -O-CF ₂ -COONH ₄	Вещество 2
CF ₃ -OCF ₂ -O-CF ₂ -COONH ₄	Вещество 3
CF ₃ -OCF ₂ -OCF ₂ -OCF ₂ -COONH ₄	Вещество 4
CF ₃ -(OCF ₂) ₃ -OCF ₂ -COONH ₄	Вещество 5

Получение вещества 1: CF₃-O-C₃F₆-O-CF(CF₃)-COONH₄

Вещество 1 было приготовлено в соответствии с описанием в документе US 6,255,536.

Получение вещества 2: CF₃-O-(CF₂)₃-O-CF₂-COONH₄

Окисление перфторированных виниловых эфиров кислородом в присутствии SbF_5 было выполнено в соответствии с описанием в документе US 4987254. Первоначально образующие кислые фториды подвергали этерификации под действием метанола и очищали посредством перегонки. Отогнанные сложные эфиры превращали в соответствующие аммонийные соли посредством омыления при взаимодействии с водным раствором аммиака. В сухую колбу, оснащенную стержнем для перемешивания на магнитной мешалке, термометром, дефлегматором для сухого льда, капельной воронкой и трубкой для подвода газа, вносили 5 г графита. Через колбу пропускали азот и вносили 332 г $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2$ при комнатной температуре. Через капельную воронку вносили 2,6 г SbF_5 , и колбу заполняли кислородом при давлении окружающей среды. Экзотермическая реакция указывала на процесс окисления. Общая продолжительность реакции составляла 14 часов. Через 1 час после начала реакции в колбу добавляли 2,6 г и через 7 часов - 3,5 г SbF_5 . Для проведения реакции этерификации в реакционную смесь медленно добавляли 50 г метанола. Образующийся эфир выделяли из смеси посредством дистилляции при пониженном давлении после добавления 300 г воды и 50 г метанола. Дистиллят состоял из двух фаз. Нижнюю фазу отделяли, и верхнюю фазу возвращали в колбу. Было собрано 310 г нижней фазы. Анализ методом газовой хроматографии показал, что содержание $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ составляет 32%. В результате очистки способом фракционированной отгонки было получено 144 г чистого эфира с температурой кипения 51°C при 52 мбар. В качестве побочного продукта был выделен $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$. В результате омыления сложного эфира водным раствором аммиака при $60-80^\circ\text{C}$ и удаления метанола посредством отгонки был получен водный раствор $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$. Все структуры были подтверждены методом ^1F -ЯМР-спектроскопии.

Получение веществ 3, 4 и 5

Вещества 3, 4 и 5 получали из соответствующих карбоновых кислот (приобретенных в компании Анлес Лтд., Санкт-Петербург, Россия), выполняя нейтрализацию их водным раствором аммиака.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 и сравнительный пример С-1

В примере 1 выполняли полимеризацию фторированных мономеров, используя эмульгатор Вещество 1. В сравнительном примере С-1 выполняли такие же действия, но в качестве эмульгатора использовали $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$.

Эксперименты по полимеризации проводили в автоклаве вместимостью 40 литров, оснащенном лопастной мешалкой и перегородкой. После откачивания воздуха из автоклава в него вносили 33 литра деионизированной воды и устанавливали температуру на 35°C . Перемешивание начинали при скорости вращения 160 об/мин и проводили три следующих цикла, откачивали воздух и далее вносили азот, чтобы обеспечить полное удаление кислорода. При проведении другого цикла очистки использовали ТФЭ. После повышения давления до 0,2 МПа ТФЭ выпускали для сжигания и из реактора вновь откачивали воздух. Затем добавляли 140 ммоль фторированного эмульгатора, указанного в таблице 1, и следующие материалы: 24 мг сульфата меди, пентагидрата, 0,6 мг серной кислоты, 8 г 25%-ного (вес.%) водного раствора аммиака и 5,6 г PPVE-2, перемешанного с небольшим количеством воды. В заключение в реакторе повышали давление до 0,2 МПа, используя для этого ТФЭ, и добавляли 50 г HFP. Затем давление в реакторе повышали до 1,5 МПа, используя ТФЭ, и в сосуд закачивали 200 мл инициатора полимеризации в форме водного

раствора, содержащего 189 мг сульфита натрия и 429 мг пероксодисульфата аммония. На начало полимеризации указывало падение давления. Во время полимеризации давление поддерживали на уровне 1,5 МПа, вводя ТФЭ в газовую фазу. После добавления 3,64 кг ТФЭ клапан для подачи мономера закрывали. В таблице 1

приведены характеристики полученной дисперсии полимера. Для коагуляции 1000 мл данной дисперсии полимера в нее добавляли при перемешивании 20 мл соляной кислоты. После проведения коагуляции добавляли 100 мл бензола и вновь перемешивали смесь. После удаления воды латекс несколько раз промывали деионизированной водой. Полимер сушили в течение ночи в вакуумном сушильном шкафу при 100°C. Данные анализа представлены в таблице 1.

Примеры 2-5: полимеризация фторированных мономеров с использованием веществ 2-5.

Эксперименты по полимеризации, описанные в примерах 2-5, проводили в аппарате вместимостью 40 литров, оснащенный лопастной мешалкой и перегородкой. В аппарат вносили 30 л деионизированной воды и устанавливали температуру 35°C; из аппарата неоднократно откачивали воздух, чтобы удалить кислород. Скорость перемешивания составляла 165 об/мин. В не содержащий кислорода аппарат вносили 70 ммоль фторированного эмульгатора (если не указано иное), как показано в таблице 1, и добавляли следующие материалы: 0,5 мл раствора, содержащего 40 мг сульфата меди, пентагидрата, и 1 мг концентрированной серной кислоты; 15 г 25%-ного (вес.%) водного раствора аммиака и 5,6 г $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF-CF}_2$ (PPVE-2). В заключение в аппарате повышали давление до 0,2 МПа, используя тетрафторэтилен (ТФЭ), и добавляли 47 г гексафторпропилена (ГФП). Используя ТФЭ, давление в аппарате повышали до 1,5 МПа, и закачивали в реактор 100 мл водного раствора инициатора полимеризации, содержащего 140 мг дисульфита натрия, и затем 100 мл раствора, содержащего 340 мг пероксодисульфата аммония. На начало полимеризации указывало падение давления. Во время полимеризации давление поддерживали на уровне 1,5 МПа, непрерывно добавляя ТФЭ. После добавления 3,2 кг ТФЭ клапан для подачи мономера закрывали и снижали давление. В таблице 1 приведены характеристики полученных полимерных латексов.

Для коагуляции 1000 мл данной дисперсии полимера в нее добавляли при перемешивании 20 мл соляной кислоты. Коагулировавший материал собирали в агломерат газолином и несколько раз промывали. Агломерат полимер сушили в течение ночи в вакуумном сушильном шкафу при 200°C. Данные анализа представлены в таблице 1.

Характеристики дисперсий полимеров						
	Сравнительный пример С-1	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
Эмульгатор (ммоль)	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ (140)	1 (140)	2 (70)	3 (140)	4 (70)	5 (70)
Продолжительность полимеризации (мин)	81	66	74	109	69	82
Средний размер частиц (нм)	103	109	110	129	115	109
Плотность SSG (г/см ³)	2.148	2.154	2.169	2.157	2.165	2.163
Содержание твердых веществ (вес.%)	9.9	9.8	10.3	9.7	10.1	10.2

Определение биоаккумуляции

Оценку выведения перфторированных полиэфиров с мочой выполняли в фармакокинетическом исследовании на крысах. Цель исследования заключалась в

том, чтобы измерить общее количество исходного вещества, выводимого с мочой, и оценить скорость выведения. Исследование было одобрено IACUC (Комитетом по контролю над содержанием и использованием животных) и было проведено организацией, аккредитованной Ассоциацией по оценке и аккредитации условий содержания лабораторных животных (AAALAC) компании «ЗС Компания».

В исследовании использовали самцов крысы породы Шпрэг Доули в возрасте от 6 до 8 месяцев, масса которых в начале исследования составляла от 200 до 250 г. Животным вводили исследуемые вещества, перечисленные в таблице 2, в дозе 73 микромоль/кг массы тела (для испытания каждого вещества использовали по 3 крысы). Все исследуемые вещества разбавляли стерильной деионизированной водой и вводили крысам через желудочный зонд. После введения исследуемых веществ крыс помещали в отдельные метаболические клетки для сбора мочи в периоды от 0 до 6 часов; от 6 до 24 часов; от 24 до 48 часов; и от 72 до 96 часов. В течение всего периода исследования животные находились под наблюдением для выявления возможных клинических признаков токсичности. В конце исследования (через 96 часов после введения дозы) проводили вскрытие и макроскопическое исследование, включая получение образцов сыворотки и печени у каждого животного.

Для измерения концентрации исходного вещества или его метаболитов во всех образцах мочи, полученных у каждого животного в каждый момент времени, использовали фтор-ЯМР и метод внутреннего стандарта.

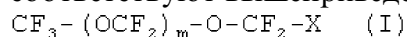
Данные по биоаккумуляции, полученные в соответствии с описанной выше методикой, представлены ниже в таблице 2.

Таблица 2			
	$T_{1/2}$ (ч)	Извлечение (%) (96 ч)	Эффекты, связанные с веществом
$C_7F_{15}COONH_4$	-550	6	Гепатомегалия
Вещество 1	29	40	Гепатомегалия
Вещество 2	10	73	-
Вещество 3	12	96	-
Вещество 4	12	100	-
Вещество 5	15	50	-

$T_{1/2}$ - период полувыведения вещества почками и время, необходимое для того, чтобы содержание определенного вещества в биологической системе сократилось наполовину в результате биологических процессов, когда скорость выведения описывается приблизительно. В приведенных выше примерах величину $T_{1/2}$ рассчитывали посредством аппроксимации экспоненциальной кривой методом наименьших квадратов ($y=Ae^{Bx}$ и $T_{1/2}=0.693/B$), где y - концентрация анализируемого вещества, а x - время, выраженное в часах.

Формула изобретения

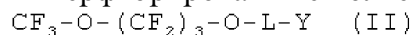
1. Способ получения фторсодержащего полимера, включающий водоземulsionную полимеризацию одного или нескольких фторированных мономеров, причем указанная водоземulsionная полимеризация проводится в присутствии перфторированного полиэфира в качестве эмульгатора, а указанный перфторированный полиэфир выбирается из группы, состоящей из перфторированных полиэфиров, которые соответствуют вышеприведенной формуле (I):



где m имеет величину от 1 до 3 и X представляет собой группу карбоновой кислоты

или ее соли;

перфторированные полиэферы в соответствии с формулой (II):



где L представляет собой двухвалентную соединительную группу, выбранную из -
 5 CF(CF₃)-, -CF₂-, и Y представляет собой группу карбоновой кислоты или ее соли;
 смесей перфторированных полиэфиров, которые соответствуют формуле (I), (II),
 или комбинации этих соединений.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанные один или несколько
 10 фторированных мономеров содержат один или несколько газообразных
 фторированных мономеров.

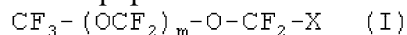
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанные один или несколько
 фторированных мономеров содержат перфторированные мономеры.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная водоэмульсионная
 15 полимеризация проводится в присутствии фторированной жидкости и при котором
 указанная фторированная жидкость эмульсифицируется с использованием указанного
 перфторированного полиэфира в качестве эмульгатора.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная водоэмульсионная
 20 полимеризация проводится с использованием указанного перфторированного
 полиэфира в качестве единственного эмульгатора.

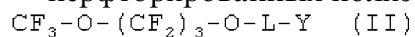
6. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество указанного
 перфторированного полиэфира составляет от 0,01 и 5 вес.% от общего количества
 воды при эмульсионной полимеризации.

7. Водная дисперсия, в состав которой входит фторсодержащий полимер и
 перфторированный полиэфир в качестве эмульгатора, причем указанный
 перфторированный полиэфир выбирается из группы, состоящей из перфторированных
 полиэфиров в соответствии с формулой (I):



где m имеет величину от 1 до 3, а X представляет собой группу карбоновой кислоты
 или ее соли;

перфторированных полиэфиров в соответствии с формулой (II):



где L представляет собой двухвалентную соединительную группу, выбранную из -
 35 CF(CF₃)-, -CF₂-, и Y представляет собой группу карбоновой кислоты или ее соли; и
 смесей перфторированных полиэфиров, которые соответствуют формуле (I), (II),
 или комбинации этих соединений.

8. Дисперсия по п.7, отличающаяся тем, что указанная дисперсия не содержит
 40 перфторалкановых кислот или их солей.

9. Дисперсия по п.7, отличающаяся тем, что количество указанного
 перфторированного полиэфира составляет от 0,001 до 5 вес.% от общей массы
 твердого вещества фторполимера.

10. Дисперсия по п.7, отличающаяся тем, что количество твердого вещества
 45 фторполимера составляет от 10 до 30 вес.%.

11. Дисперсия по п.7, отличающаяся тем, что количество твердых веществ более 30
 и не более 70 вес.%.

12. Дисперсия по п.7, отличающаяся тем, что дисперсия дополнительно содержит
 50 неионное поверхностно-активное вещество.

13. Способ, включающий нанесение покрытий или пропитывание субстрата с
 помощью водной дисперсии по п.7.