



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 184 744** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 14/22, 2/24**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97111200/04, 01.07.1997
(24) Дата начала действия патента: 01.07.1997
(30) Приоритет: 01.07.1996 IT MI 96 A 001342
(43) Дата публикации заявки: 27.06.1999
(46) Дата публикации: 10.07.2002
(56) Ссылки: EP 0655468 A1, 31.05.1995. US 4864006 A, 05.09.1989. EP 0626396 A1, 30.11.1994. ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ПОЛИМЕРОВ, Москва, Советская энциклопедия, 1972, том.1, с.394.
(98) Адрес для переписки: 121087, Москва, а/я 33, Курышеву В.В.

(71) Заявитель:
АУСИМОНТ С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: БРИНАТИ Джиулио (IT),
ЛАЦЦАРИ Паоло (IT), АРЧЕЛЛА Винченцо (IT)
(73) Патентообладатель:
АУСИМОНТ С.п.А. (IT)
(74) Патентный поверенный:
Курышев Владимир Васильевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДОВ

(57)
Изобретение относится к способу получения поливинилиденфторидов высокой чистоты, которые могут использоваться там, где предъявляются требования к чистоте используемых компонентов (медикаменты, косметические средства).
Поливинилиденфториды получают полимеризацией винилиденфторида с одним или более фторсодержащих сомономеров в присутствии микроэмульсии простого (пер)фторполиэфира, имеющего нейтральные концевые группы, или фторполиоксикаленов, имеющих водородсодержащие концевые группы или

водородсодержащие повторяющиеся звенья, где вышеуказанные простые фторполиэфиры имеют среднюю молекулярную массу от 400 до 3000, и поверхностно-активного вещества, основанного на перфторпростых полиэфирах с концевыми группами солей карбоновых кислот и имеющего молекулярную массу между 400-600 и молекулярно-массовое распределение такое, что фракции, имеющие молекулярную массу выше 700, не присутствуют или присутствуют в количествах, меньших, чем 5 мас.%.
Полученные поливинилиденфториды имеют высокий белый индекс при низком уровне примесей. 2 с. и 10 з.п.ф.-лы, 3 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 184 744** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 14/22, 2/24**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97111200/04, 01.07.1997
(24) Effective date for property rights: 01.07.1997
(30) Priority: 01.07.1996 IT MI 96 A 001342
(43) Application published: 27.06.1999
(46) Date of publication: 10.07.2002
(98) Mail address:
121087, Moskva, a/ja 33, Kuryshev V.V.

(71) Applicant:
AUSIMONT S.p.A. (IT)
(72) Inventor: BRINATI Dzhiulio (IT),
LATsTsARI Paolo (IT), ARChELLA Vinchentso (IT)
(73) Proprietor:
AUSIMONT S.p.A. (IT)
(74) Representative:
Kuryshev Vladimir Vasil'evich

(54) **PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDES**

(57) Abstract:

FIELD: polymer production. SUBSTANCE: invention relates to production of high-purity polyvinylidene fluorides, which can be used where demands for purity of utilized components (drugs, makeup preparations) are made. Polyvinylidene fluorides are prepared by polymerization of vinylidene fluoride with one or more fluorine-containing comonomers in presence of (i) microemulsion of (per)fluoropolyethers having neutral end groups or hydrogen-containing recurrent

motifs, wherein said fluoropolyethers have average molecular weight from 400 to 3000, and (ii) surfactant based on perfluoroethers with end groups in the form of carboxylic acid salts. Polyvinylidene fluorides have molecular weight between 400 and 600 and molecular weight distribution such that fractions having molecular weight superior to 700 are absent or present in quantities below 5 wt %. Products show high white index at low level of impurities. EFFECT: improved quality of products. 12 cl, 3 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения поливинилиденфторидов высокой чистоты.

Особенно оно относится к способу получения поливинилиденфторида (ПВДФ) с уменьшенной степенью примесей. Поливинилиденфториды, полученные способом изобретения, показывают также высокую термическую стабильность и высокий уровень белого индекса даже после термической обработки при высоких температурах - между 200°C и 250°C. Кроме того, уменьшенное загрязнение ПВДФ, полученного способом изобретения, дает возможность использования этого материала там, где требуется чистота, например, утвержденная FDA (Управлением по контролю за качеством продуктов, медикаментов и косметических средств). Все свойства, описанные выше, сочетаются с высокой производительностью способа.

Известен способ получения ПВДФ, смотри, например, Европейский патент EP 626396 на имя заявителя, где температура синтеза заключена между 95 и 120°C, с использованием неопасного органического пероксида, в частности дитретичного бутилпероксида (ДТБП), и в присутствии агента переноса цепи. Используемые поверхностно-активные вещества известны в области техники и в особенности Surfion S111S, который представляет собой аммониевые соли смесей перфторалкиловых кислот. Такой полимер обладает хорошими механическими свойствами, уменьшенной эмиссией фтороводородной кислоты после обработки температурой или химическими агентами, такими как слабые основания. Однако ПВДФ, полученный согласно этому патенту, имеет нежелательный белый индекс и показывает слишком высокие уровни примесей для использования ПВДФ в применениях, упомянутых выше.

Более того, при этом процессе парафиновые воски могут быть добавлены в реакцию для избежания нежелательной коагуляции полимера на реакционных стенках. Это приводит к ПВДФ с высокими уровнями примесей, которые далее ухудшают качество полимеров для указанных применений.

В следующем патенте US 5473030 на имя заявителя по отношению к области техники, указанной выше, он описывает использование, в частности, агента переноса цепи (HCFC-123), не критическое с точки зрения окружающего воздействия и в то же время способное обеспечивать высшие уровни ПВДФ белого индекса, но еще не достаточное для получения ПВДФ с высокой степенью белого индекса и для проявления FDA применений, указанных выше. Дополнительный недостаток обусловлен слишком высокими уровнями примесей для вышеуказанных применений.

Известны способы для получения ПВДФ с более низкой температурой синтеза, например между 60-80°C, где использован диизопропил пероксидкарбонат (ИПП) как инициатор полимеризации, вышеупомянутый Surfion как поверхностно-активное вещество, парафиновые воски и CFC R11 (трихлорфторметан) как агент переноса цепи. Также этот процесс не приводит к полимерам с желательным белым индексом, и уровень

примесей такой, что полученный ПВДФ не может быть использован для применений, указанных выше.

Ощущалась необходимость иметь доступный ПВДФ с высшими уровнями белого индекса, особенно после подвергания материала температурным максимумам или выдерживания на стадии обработки.

Тесты, проведенные заявителем, показали, что обесцвечивание произведенного продукта после термической обработки зависит от собственной стабильности полученного материала, а также от присутствия примесей в конечной грануле.

Известно из USP 4990283 описание микроэмульсий, основанных на перфторполи простых эфирах и на поверхностно-активных веществах класса (пер)фторполи простых эфиров с карбоксильными концевыми группами. Их использование для получения различных типов фторсодержащих полимеров описано в USP 4864006. Среди фторсодержащихолефинов могут быть упомянуты в особенности те, которые используются для получения полимеров типа FEP (ТФЭ/ГФП), PFA (ТФЭ/PPFVE), ETFE (ТФЭ/этилен), перфтороэластомеров (ТФЭ/PMFVE) и фторсодержащих эластомеров (ВДФ/ГФП/ТФЭ или ВДФ/PMFVE/ТФЭ).

Тесты, проведенные заявителем с микроэмульсиями, представленными в USP 4864006, в синтезе ПВДФ приводят к конечному полимеру, показывающему нежелательные цветовые уровни и высокие уровни примесей (смотри сравнительные примеры ниже).

Объектом настоящего изобретения является, кроме того, процесс полимеризации ВДФ, необязательно модифицированный маленькими количествами, в основном заключенными между 0.1 и 10% по молям, одного или более фторсодержащих сомономеров, проводимый в присутствии микроэмульсии, содержащей (пер)фторполи простой эфир, имеющий нейтральные концевые группы, или микроэмульсий фторполиоксипалиленов, имеющих водородсодержащие концевые группы и/или водородсодержащие повторяющиеся звенья, или микроэмульсий фторполиоксипалиленов, имеющих водородсодержащие концевые группы и/или водородсодержащие повторяющиеся звенья и углеводороды C₁-C₂₀, предпочтительно C₁-C₁₂, алифатического, ароматического или смешанного типа, необязательно содержащие галогены, предпочтительно хлор и/или бром, вышеупомянутые фторполи простые эфиры, имеющие среднюю молекулярную массу от 400 до 3000, и поверхностно-активное вещество, основанное на (пер)фторполи простых эфирах с концевыми группами в виде солей карбоновых кислот, предпочтительно карбоксилат натрия, вышеупомянутое поверхностно-активное вещество, имеющее среднюю молекулярную массу M_n между 400-600, предпочтительно между 400-500, и имеющее распределение молекулярной массы такое, что фракции, имеющие среднюю молекулярную массу выше 700, не присутствуют или присутствуют в количествах меньше, чем 5 вес. %. Фракции между 600 и 700 являются не более предпочтительными, чем 60, более предпочтительно 20 вес.% в

поверхностно-активным веществе.

Сомономеры, которые могут быть использованы: хлортрифторэтилен (ХТФЭ), гексафторпропен (ГФП), тетрафторэтилен (ТФЭ) и т.д. Смотри, например, USP 4424194 и 4739024. Предпочтительные количества модифицирующего сомономера в основном между 0.5-6 мол. %.

Перфторполи простые эфиры с нейтральными концевыми группами, использованные для получения микроэмульсий настоящего изобретения, включают как повторяющиеся звенья последовательности одной или более оксифторалкиленовых единиц, таких как $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O}-$, где z означает целое число, равное 1, 2 или 3, $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, где R_4 и R_5 равны или отличны друг от друга и выбраны из H, Cl или перфторалкила от 1 до 4 углеродных атомов, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, где Y равен F или CF_3 . В особенности используемые перфторполи простые эфиры имеют в основном среднюю молекулярную массу между 400 и 3000, наиболее предпочтительно между 600 и 1500.

Предпочтительно перфторполи простые эфиры включают как повторяющиеся звенья последовательности следующих классов:

а) $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n$, где звенья $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ и (CF_2O) означают перфтороксиалкиленовые звенья, статистически распределенные вдоль цепи; m и n означают целые числа такие, чтобы давать молекулярный вес, определенный выше, и m/n содержится между 5 и 40, когда n отлично от 0; Y равен F или CF_3 ; n может быть также 0; указанные выше звенья внутри фторполиоксиалкиленовой цепи могут необязательно быть связанными друг с другом связью $-\text{O}-\text{R}'-\text{f}-\text{O}-$, где R'_{f} имеет значения, определенные в с);

б) $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_t$, где p и q - целые числа такие, что p/q в области между 5 и 0.3, предпочтительно 2.7-0.5, и такие, что молекулярный вес один из определенных выше; t - целое число со значениями m' , $Y=F$ или CF_3 ; t может быть 0 и $q/q'+p'+t'$ ниже или равно 1/10 и t'/p' - соотношение от 0.2 до 6;

с) $\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$, где R_4 и R_5 равны или отличны друг от друга и выбраны из H, Cl или перфторалкила, например, имеющего 1-4 C атомов, молекулярный вес как определен выше, вышеуказанные звенья внутри фторполипропиленовой цепи связаны друг с другом следующим образом:

$(\text{OCR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2)_p-\text{O}-\text{R}'_{\text{f}}-\text{O}-(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q$,

где R'_{f} означает фторалкиленовую группу, например, от 1 до 4 углеродных атомов, p и q - целые числа от 0 до 200 и $p+q$ по крайней мере 1 и так, что молекулярный вес такой, как определен выше;

д) $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$,

вышеуказанные звенья связаны друг с другом внутри фторполиоксиалкиленовой цепи следующим образом:

$(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_a-\text{O}-\text{CF}_2(\text{R}'_{\text{f}})_x\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_b$,

где R'_{f} имеет значения, определенные выше, x означает 0 или 1, a и b означают целые числа и $a+b$ по крайней мере 1 и так, что молекулярный вес имеет вышеуказанное

значение;

е) $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b$, где a и b - целые числа такие, что молекулярный вес находится в определенных выше пределах, a/b в пределах между 5 и 0.3, предпочтительно между 2.7-0.5, Y имеет значения, определенные выше.

Указанные фторполи простые эфиры получают способами, хорошо известными в области техники, например USP 3665041, 2242218, 3715378 и Европейский патент EP 0239123. Функциональные фторполи простые эфиры с концевыми группами в виде солей карбоновых кислот изобретения (смотри ниже) получают, например, согласно EP патенту 0148482, USP 3810874.

Нейтральные концевые группы перфторполи простых эфиров, указанных выше, означают: перфторалкилы от 1 до 3 углеродных атомов. $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{CF}_3\text{CFClCF}_2-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- .

Микроэмульсии фторполиоксиалкиленов, имеющих водородсодержащие концевые группы и/или водородсодержащие повторяющиеся звенья, описаны в патенте заявителя EP 625526, приведенном здесь как ссылка; микроэмульсии

фторполиоксиалкиленов, имеющих водородсодержащие концевые группы и/или водородсодержащие повторяющиеся звенья и углеводороды C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{12} , алифатического, ароматического или смешанного типа, необязательно содержащие галогены, предпочтительно хлор и/или бром, описаны в патенте заявителя EP 95117052.1, приведенном здесь как ссылка.

Фторполиоксиалкилены, имеющие водородсодержащие концевые группы, могут иметь структуру, подобную указанной для перфторполи простых эфиров, имеющих, однако, по крайней мере, концевую группу типа $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CFH}-\text{CF}_3$.

Перфторполи простые эфирные поверхностно-активные вещества, как определено выше, имеют такие же повторяющиеся звенья, как указанные для перфторполи простых эфиров, имеющих нейтральные концевые группы, но, по крайней мере, концевую группу в виде соли карбоновой кислоты. В этом случае средняя молекулярная масса поверхностно-активного вещества и распределение молекулярных масс в поверхностно-активном веществе могут быть в вышеуказанных пределах.

Предпочтительные перфторполи простые эфиры согласно настоящему изобретению имеют следующую основную формулу:

$\text{R}'_{\text{f}}\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{R}''_{\text{f}}$,

имеющую беспорядочное распределение перфтороксиалкиленовых звеньев, где R'_{f} и R''_{f} равны или отличны друг от друга, означают нейтральные концевые группы, как показано выше, m и n означают целые числа, такие, чтобы удовлетворять изложенным выше условиям молекулярного веса, Y имеет значение, определенное выше.

Предпочтительное поверхностно-активное вещество, основанное на перфтор простом полиэфире, имеет следующую формулу:

$\text{R}'_{\text{f}}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O})_m-(\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}_2\text{COONa}$,

где R'_{f} , m , n и Y имеют указанные выше значения.

Для получения микроэмульсий смотри

патенты USP 4990283, EP 625526, EP 95117052.1, приведенных здесь как ссылки.

Термином микроэмульсия обозначают систему, в которой перфторполи простой эфир растворен в растворе поверхностно-активного вещества, давая жидкий и стабильный монофазный раствор в течение времени без подвода дисперсионной энергии; получение микроэмульсии происходит действительно простым перемешиванием компонентов.

Температура ПВДФ синтеза заключается между 30°-130°C, предпочтительно 60 °-120°C, давление заключается между 30 и 100 бар.

Инициаторы, которые применяются в полимеризации, хорошо известны в ПВДФ полимеризации, например органические пероксиды, такие как, например, двутретичный бутилпероксид (ДТБП) и изопропилпероксидкарбонат (ИПП).

Агенты переноса цепи, которые используются, хорошо известны в патентной литературе для ПВДФ полимеризации, например могут быть упомянуты: изопропанол, ацетон, этилацетат, трихлорфторметан (CFCI₃, 1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтан (HCFC-123)).

Как хорошо известно, минеральное масло или парафин, жидкие при температуре полимеризации, обычно добавляют в полимеризацию в эмульсии ПВДФ для того, чтобы ингибировать коагуляцию полимера и предотвратить адгезию на стенках реактора. Заявителем неожиданно было обнаружено, что использование микроэмульсии в системе полимеризации согласно настоящему изобретению приводит к лучшей стабильности латекса, но этой причине использование вышеупомянутых минеральных масел или парафинов (восков) не требуется.

Тесты, проведенные заявителем, показали при экстракционных измерениях, что поверхностно-активные вещества, в основном использованные в синтезе ПВДФ и описанные в патентной литературе, такие, например, как перфтороктаноат аммония или Surflon S111S (производимый Asahi Glass), не полностью удаляются после коагуляционной стадии, промываний и сушки, и количества, заключенные между 150-160 ppm, все еще присутствуют в конечном порошке.

При использовании микроэмульсий настоящего изобретения, кроме исключительного увеличения производительности синтеза с точки зрения увеличения полимеризационной скорости, возможно проведение без классических поверхностно-активных веществ, известных в ПВДФ патентной литературе, и парафиновых восков, упомянутых в области техники полимеризации ПВДФ в эмульсии, и пластины, полученные из гранул изобретения, показывают неожиданный приемлемый и улучшенный белый индекс. Количество поверхностно-активного вещества в порошках определяется экстракцией растворителями и последующей газовой хроматографией экстрагированного продукта (смотри примеры).

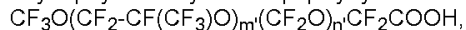
Следующие примеры приведены в иллюстративных целях и не ограничивают настоящего изобретения.

Пример 1.

Получение микроэмульсии (микроэмульсия А).

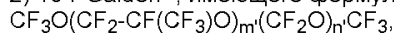
В стеклянном реакторе, оборудованном мешалкой, при слабом перемешивании, 4.83 г NaOH растворены в 32.83 г деминерализованной воды. Полученный раствор добавляют к:

1) 52.35 г кислоты, имеющей среднюю молекулярную массу 434 и формулу



свободной от фракций, имеющих молекулярный вес выше, чем 700, и содержащей 9% по весу фракций, имеющих молекулярную массу между 600 и 700.

2) 10 г Galden®, имеющего формулу



где $m'/n'=20$, имеющего среднюю молекулярную массу 760.

Полученная система становится полностью прозрачной между 2° и 90°C.

ВДФ полимеризация.

В 21 л горизонтальный реактор, оборудованный мешалкой, работающей при 50 об/мин, вводят 16 л воды и 50 мл микроэмульсии А, содержащей 38.4 г поверхностно-активного вещества.

Реактор нагревают до 125°C и затем подводят давление до 49 относительных бар подачей газообразного ВДФ.

Далее при подаче 55 г двутретичного бутилпероксида реакция начинается, и ВДФ таким образом непрерывно подают, чтобы поддерживать давление постоянно 49 относительных бар. После 28 г прореагировавшего мономера 62 г HCFC-123 подают в качестве агента переноса цепи.

После 56 г прореагировавшего мономера температуру синтеза доводят до 100 °C и реакцию продолжают при этой температуре.

После того, как заранее определенное количество мономера прореагирует, соответствующее 4800 г, реакцию останавливают. Общее время полимеризации равно 486 минутам.

Концентрация полимера в латексе в результате равно 250 г/л латекса.

Число частиц латекса, которые образуют эмульсию, измерено coulter nanosizer и равно $5.3 \cdot 10^{16}$ частиц/л воды (смотри Таблицу 1).

Латекс затем коагулируют механическим перемешиванием, полученную суспензию затем промывают 10 раз деминерализованной H₂O при комнатной температуре при соотношении полимер/вода 1/10 по весу и затем высушивают при 80°C в течение 24 часов.

Экстракцией метанолом и последующей газовой хроматографией экстрагированного продукта остаточное содержание поверхностно-активного продукта, равное 70 ppm (смотри Таблицу 2), определено для порошка.

Затем порошок гранулируют экструзией и для конечных гранул индекс текучести расплава (MFI) и температуру текучести (T_{2f}) определяют дифференциальной сканирующей калориметрией.

Термическая стабильность затем определена на 33.31.2 пластинах, полученных прямым прессованием из гранул при 200°C в течение 2 минут после 4 минут предварительного нагревания. Для более лучшей проверки возможных эффектов обесцвечивания термическую стабильность

также определяют на пластинах, подвергнутых последующей обработке при 250°C•2 часа в печи.

Термическую стабильность количественно определяют измерениями белого индекса на пластинах согласно ASTM E 313.

Величины MFI, измеренные при 232°C с 5 кг нагрузки согласно ASTM D-3222-88, температура текучести и белые индексы приведены в Таблице 3.

Пример 2 (сравнительный).

Действуют как в примере 1, за исключением следующих различий:

- вместо микроэмульсии А используют в качестве поверхностно-активного вещества 17.6 г Surflon S111S (аммонийная соль смеси перфтороктановой, перфторнонановой и перфтордекановой кислот) коммерческого препарата Asahi Glass и 9 г парафинового воска (коммерческий препарат AGIP® 122-126, имеющий температуру плавления 50-52°C);

- после расходования 28 г ВДФ 67 г HCFC-123 добавляют как агент переноса цепи;

- реакцию останавливают после того, как 2800 г мономера прореагирует за время полимеризации 520 мин. Результаты приведены в Таблицах 1-3.

Из Таблицы 1 можно заметить, что производительность значительно ниже, чем в примере 1.

Из Таблицы 2 можно заметить, что остаточное содержание поверхностно-активного вещества в порошке выше, чем значения примера 1. Кроме того, можно отметить, что в этом случае присутствуют остатки воска.

В Таблице 3 показано, как полимер примера 2, при этом MFI и T_{2f} равны, приводит к более заметному обесцвечиванию с точки зрения пластин, сформированных из гранул и затем обработанных температурой.

Пример 3 (сравнительный).

Получение микроэмульсии (микроэмульсия В).

В стеклянный реактор, оборудованный мешалкой, при слабом перемешивании добавляют:

1) 50 г кислоты, имеющей средний молекулярный вес 570 и формулу $CF_3O(CF_2-CF(CF_3)O)_m(CF_2O)_nCF_2COOH$, содержащей 28 вес. % фракций с молекулярным весом выше, чем 700, и 25 вес.% фракций, имеющих молекулярный вес, заключенный между 600 и 700;

2) 22.86 г 10% по весу раствора NH_4OH ;

3) 60.47 г деминерализованной воды;

4) 30 г Golden®, имеющего формулу $CF_3O(CF_2-CF(CF_3)O)_m(CF_2O)_nCF_3$, где $m/n=20$, имеющего среднюю молекулярную массу 760.

Полученная система становится совершенно прозрачной между 19 и 68°C. ВДФ полимеризация.

В 21 л горизонтальный реактор, оборудованный мешалкой, работающей при 50 об/мин, вводят 16 л воды и 90 мл микроэмульсии В, содержащей 35.2 г поверхностно-активного вещества. Пример следует схеме примера 1, за исключением того, что вводят 89 г HCFC-123.

После того, как 4800 г мономера прореагируют, реакцию останавливают.

Общее время полимеризации равно 432 минутам.

Результаты приведены в Таблицах 1, 2, 3. Из этих таблиц можно подчеркнуть, что производительность высокая, но качество полимера ценой остаточной примеси поверхностно-активного вещества и цвет сформированных пластин недостаточны.

Формула изобретения:

1. Способ полимеризации винилиденфторида, возможно с одним или более фторсодержащим сомономером, в количестве 0,1 - 10 мол. % на 100 мол. % винилиденфторида, в присутствии микроэмульсии, включающей простой (пер)фторполиэфир, имеющий нейтральные концевые группы, или микроэмульсии фторполиоксикалкенов, имеющих водородсодержащие концевые группы и/или водородсодержащие повторяющиеся звенья, возможно в смеси с C_1-C_{20} алифатическими и/или ароматическими углеводородами, возможно содержащими галогены, где вышеуказанные простые фторполиэфиры имеют среднюю молекулярную массу 400 - 3000, и поверхностно-активного вещества, основанного на простых перфторполиэфирах с концевыми группами солей карбоновых кислот, отличающийся тем, что вышеуказанное поверхностно-активное вещество имеет молекулярную массу M_n между 400-600 и имеет молекулярно-массовое распределение такое, что фракции, имеющие среднюю молекулярную массу выше 700, не присутствуют или присутствуют в количествах, меньших, чем 5 мас. %.
2. Способ полимеризации винилиденфторида по п. 1, отличающийся тем, что поверхностно-активное вещество, основанное на простых перфторполиэфирах, представляет собой натриевую соль.
3. Способ полимеризации винилиденфторида по п. 1 или 2, отличающийся тем, что используют микроэмульсию, содержащую простой перфторполиэфир с нейтральными концевыми группами.
4. Способ полимеризации винилиденфторида по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что в качестве сомономеров используют хлортрифторэтилен, гексафторпропилен, тетрафторэтилен.
5. Способ полимеризации винилиденфторида по п. 4, отличающийся тем, что сомономер используют в количестве 0,5-6 мол. % на 100 мол. %.
6. Способ полимеризации винилиденфторида по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что простые перфторполиэфиры с нейтральными концевыми группами и простые фторполиэфиры с водородсодержащими концевыми группами, используемые для получения микроэмульсий, содержат повторяющиеся звенья последовательности одного или более оксифторалкиленовых звеньев, таких, как $-CF_2(CF_2)_zO-$, где z означает целое число 1,2 или 3, $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$, где R_4 и R_5 равны или отличны друг от друга, выбраны из H, Cl или перфторалкила от 1 до 4 атомов углерода, углерода, $CF_2CF(CF_3)O-$, $CFYO$, где Y равен

F или CF₃.

7. Способ полимеризации винилиденфторида по п. 6, отличающийся тем, что простые перфторполиэфиры и фторполиоксикалкены имеют среднюю молекулярную массу между 400 и 3000.

8. Способ полимеризации винилиденфторида по п. 6 или 7, отличающийся тем, что простые перфторполиэфиры и фторполиоксикалкены содержат повторяющиеся звенья последовательности классов:

a) (C₃F₆O)_m(CFYO)_n,

где звено (C₃F₆O) и (CFYO) означают перфтороксикалкеновые звенья, статистически распределенные вдоль цепи; n' = 0, или когда n' ≠ 0, m' и n' означают целые числа, такие, чтобы давать молекулярную массу, определенную выше, и m'/n' от 5 до 40; Y равен F или CF₃; указанные выше звенья внутри фторполиоксикалкеновой цепи могут необязательно быть связанными друг с другом связью -O-R'-O-;

b) (C₂F₄O)_p(CFYO)_q(C₃F₆O)_t,

где p' и q' - целые числа такие, что p'/q' от 5 до 0,3, и такие, что молекулярная масса составляет 400 - 3000; Y = F или CF₃; t = m или 0; при t = 0 q'/q'+p'+t' меньше или равно 1/10 и t'/p' от 0,2 до 6;

c) CR₄R₅CF₂CF₂O, где R₄ и R₅ равны или отличны друг от друга и выбраны из H, Cl или перфторалкила, имеющего 1-4 атомов C, а молекулярную массу от 400 до 3000, причем вышеуказанные звенья внутри фторполиоксипропиленовой цепи связаны друг с другом следующим образом:

(OCR₄R₅CF₂CF₂)_p-O-R'-O-
(CR₄R₅CF₂CF₂O)_q,

где R' означает фторалкиленовую группу, имеющую 1 - 4 атомов C; p и q целые числа 0 - 200, и p+q по крайней мере 1 так, что молекулярная масса составляет 400-3000;

d) CF(CF₃)CF₂O,

вышеуказанные звенья связаны друг с другом внутри фторполиоксикалкеновой цепи следующим образом:

(OCF₂CF(CF₃))_a-O-CF₂(R')_x-CF₂-O-(CF(CF₃)CF₂O)_b,

где R' имеет значения, определенные выше, x означает 0 или 1, и b означает целое число и a+b по крайней мере 1 так, что молекулярная масса составляет 400-3000;

e) (C₂F₄O)_a(CFYO)_b,

где a' и b' - целые числа, такие, что молекулярная масса составляет 400-3000, a'/b' от 5 до 0,3, Y имеет значения, определенные выше.

9. Способ полимеризации винилиденфторида по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что нейтральные концевые группы простых перфторполиэфиров представляют собой перфторалкилы с 1 до 3 атомов углерода, C1CF₂CF(CF₃)-, CF₃CFC1CF₂-, C1CF₂CF₂-, C1CF₂-, а в случае микроэмульсий фторполиоксикалкенов, имеющих водородсодержащие концевые группы, последние представляют собой -CF₂H, -CF₂CF₂H, -CFH-CF₃.

10. Способ полимеризации винилиденфторида по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что поверхностно-активные вещества, основанные на простых перфторполиэфирах имеют повторяющиеся звенья, такие, как у вышеуказанных простых перфторполиэфиров.

11. Способ полимеризации винилиденфторида по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что простые перфторполиэфиры имеют следующую общую формулу:

R_fO(CF₂-CF(CF₃)O)_m(CFYO)_nR''_f,

и беспорядочное распределение перфтороксикалкеновых звеньев, где R_f и R''_f равны или отличны друг от друга и означают нейтральные концевые группы, m' и n' означают целые числа, достаточные для получения молекулярной массы 400-3000, Y имеет значения, определенные выше; поверхностно-активное вещество, основанное на простом перфторполиэфире, имеет следующую формулу:

R_f-O-(CF₂CF(CF₃)-O)_m-(CFY-O)_n-CF₂COONa,

где R_f, m', n' и Y имеют указанные выше значения.

12. Полимер винилиденфторида, представляющий собой гомополимер винилиденфторида или его сополимер с 0,1-10 мол. % одного или более фторсодержащих сомономеров на 100 мол. % винилиденфторида, полученный способом по любому из пп. 1-11.

50

55

60

Таблица 1

	Пример 1	Пример 2 (срав.)	Пример 3 (срав.)
число частиц/л H ₂ O	5.3×10 ¹⁶	6.1×10 ¹⁵	1.4×10 ¹⁷
концентрация латекса (г полимера/ л латекса)	250	165	250
время полимеризации (минуты)	486	520	432

Таблица 2

	Пример 1	Пример 2 (срав.)	Пример 3 (срав.)
Остаточное поверхностно- активное вещество порошка (ppm)	70	200	1200
остаточный воск порошка (ppm)	0	1500	0

Таблица 3

	Пример 1	Пример 2 (срав.)	Пример 3 (срав.)
МFI для 5 кг (г/10 мин)	2	2	3
T _{2f} (°C)	166	167	166
пластина, сформиро- ванная из гранул 200°C×2 мин белый индекс	75	65	36
пластина после- дующей обработки 250°C×2 часа белый индекс	45	38	28