(19) **RU** (11) **2 154 650** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 08 F 214/26, 214/18**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96100244/04, 03.01.1996

(24) Дата начала действия патента: 03.01.1996

(30) Приоритет: 04.01.1995 IT M195A000012

(46) Дата публикации: 20.08.2000

(56) Ссылки: US 4558141 A, 10.12.1985. EP 80187 A2, 01.06.1983. ПАНШИН Ю.А. и др. Фторопласты. - Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1978, с. 124-127. SU 1833395 A3, 29.04.1986.

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

(71) Заявитель:
Аусимонт С.п.А. (IT)

(72) Изобретатель: КОЛАЙАННА Паскуа (IT), АБУСЛЕМЕ Джулио А. (IT)

(73) Патентообладатель:
Аусимонт С.п.А. (IT)

(54) ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫЕ ТЕРМООБРАБАТЫВАЕМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

(57)

Описываются новые термообрабатываемые сополимеры на основе тетрафторэтилена, полученные взаимодействием (A) фтордиоксола формулы I, где R_f является перфторалкилом, имеющим от 1 до 5 атомов углерода, X_1 и X_2, одинаковые или различные друг от друга, являются -F или CF_3, Z выбран из -F, -H-, Cl в количестве 0,1 - 15 мол.%. от общего количества мономеров, (B) перфторированного мономера, выбранного из гексафторпропилена и перфторалкилвинилового эфира формулы $CF_2 = CF\text{-}OR_f$, где R_f является перфторалкилом C_2-C_4, или их смеси, в количестве 0 - 15 мол.% от общего количества мономеров, (C) тетрафторэтилена в оставшемся количестве до 100 мол.%, причем общее количество мономеров (A) и (B) ниже или равно 20 мол.%. Новые сополимеры имеют улучшенные механические свойства, в особенности при высоких температурах, в сочетании с превосходными оптическими свойствами. 8 з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

(19) **RU** (11) **2 154 650** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 08 F 214/26, 214/18**



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 96100244/04, 03.01.1996

(24) Effective date for property rights: 03.01.1996

(30) Priority: 04.01.1995 IT M195A000012

(46) Date of publication: 20.08.2000

(98) Mail address:
121087, Moskva, a/ja 33, Kuryshevu V.V.

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

(72) Inventor: KOLAJANNA Paskua (IT),
ABUSLEME Dzhulio A. (IT)

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

(54) HEAT-TREATED TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: described are new heat-treated tetrafluoroethylene-based copolymers prepared by reacting (A) fluorodioxol of formula I wherein R_f is perfluoroalkyl having from 1 to 5 carbon atoms; X_1 and X_2 are the same of different and are -F or CF_3; Z is selected from -F, -H-, Cl in amount of 0.1-15 mole % based on total amount of monomers, (B) perfluorinated monomer selected from hexafluoropropylene and perfluoroalkyl vinyl ether of formula: CF_2=CF-OR_f wherein R_f is C_2-C_4 perfluoroalkyl or mixtures thereof in amount of 0-15 mole % based on total amount of monomers, (C) tetrafluoroethylene in remaining amount up to 100 mole %, total amount of monomers (A) and (B) being lower on equal to 20 mole %. New copolymers have improved mechanical properties at high temperatures in combination with superb optical properties. EFFECT: improved properties of the title copolymers. 9 cl, 13 ex, 4 tbl

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

Настоящее изобретение относится к тетрафторэтиленовым термообрабатываемым сополимерам. В частности, настоящее изобретение относится к тетрафторэтиленовым термообрабатываемым сополимерам с фтордиоксолом, имеющим улучшенные механические свойства, в особенности при высоких температурах, в сочетании с превосходными оптическими свойствами.

Известно, что политетрафторэтилен (ПТФЭ) показывает очень высокую вязкость расплава, за счет чего он не может быть переработан в соответствии с технологиями, обычно применяемыми для термообрабатываемых полимеров (экструзия, формование, инжекция и т.д.).

Известно устранение этого недостатка сополимеризацией тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропеном (ГФП) (смотри, например, US Патент 2.946.763). Для того, чтобы достичь цели в сочетании приемлемых механических свойств с низкой вязкостью расплава и при этом с хорошей обрабатываемостью, необходимо вводить большое количество ГФП, обычно около 7 - 11% по молям. Однако такое большое количество ГФП вызывает значительное снижение температуры текучести и, следовательно, ухудшение свойств при высокой температуре, особенно прочности на разрыв и деформационных свойств.

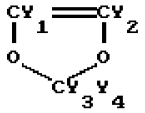
Следовательно, непрерывная рабочая температура снижается от величин около 260 °C для ПТФЭ до около 200 °C для ТФЭ/ГФП сополимеров.

Другие ТФЭ термообрабатываемые сополимеры такие, в которых ТФЭ сополимеризован с перфторалкилвиниловым эфиром (ПАВЭ) и особенно с перфторпропилвиниловым эфиром (ППВЭ) (смотри, например, US Патент 3.635.926). Такие сополимеры позволяют получать удовлетворительный баланс между механическими свойствами и обрабатываемостью при количествах ППВЭ около 2 - 3% по молям.

В итоге попытка устранить недостатки, описанные выше для ТФЭ/ГФП сополимеров, навела на мысль о терполимерах, где ТФЭ сополимеризован с 4 - 12% весовых ГФП и 0.5 - 3% весовых ППВЭ (смотри US Патент 4.029.868).

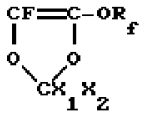
Даже если применение ППВЭ в значительной степени увеличит ТФЭ термообрабатываемые сополимерные свойства, в особенности в отношении максимальной рабочей температуры и перерабатываемости, таким образом увеличивая область применения, однако, необходимо, во-первых, дальнейшее расширение ряда свойств и, во-вторых, создание более легких условий для синтеза сополимеров. Действительно известно, что ШТВЭ показывает низкую реакционную способность, и необходимы сложные процессы для регенерации непревращенного мономера (смотри для примера GB Патент 1.514.700).

Известны диоксолы различных типов, имеющие общую формулу:



где Y_1, Y_2 означают -H, -F или -Cl; Y_3, Y_4 означают -F или $-CF_3$ (смотри, например, US Патент 3.865.845, EP 76.581, EP 80.187, EP 95.077, EP 73.087). Такие соединения могут быть использованы для приготовления гомополимеров или сополимеров с другими фторированными мономерами. В частности, как аморфные, так и кристаллические сополимеры описаны и приготовлены между описанными выше диоксолами и ТФЭ (смотри, например, EP Патент 73.087, EP 95.077, US 4.558.141).

В Европейском патенте N EP 633257 A того же заявителя новые фтордиоксолы формулы:



описаны, где R_f - это перфторалкил, имеющий от 1 до 5 атомов углерода, X_1 и X_2, одинаковые или различные друг от друга, означают -F или $-CF_3$.

Такие диоксолы могут быть использованы для приготовления гомополимеров и сополимеров с другими фторированными мономерами. В частности, описаны ТФЭ термообрабатываемые терполимеры, где ТФЭ сополимеризованы с фтордиоксолом формулы (I) и с перфторметилвинилэфиром. В примерах 9 и 10 кристаллические сополимеры более того приготовлены из ТФЭ и 2,2,4-трифтор-5-трифторметокси-1,3-диоксола, причем последний представлен в количестве, равном 1.1% и 3.3% по молям соответственно. Процесс сополимеризации проводили в растворе органического растворителя (CCl_2FCF_2Cl). Таким образом полученные сополимеры показывают очень высокую вязкость расплава, с неизмеряемой величиной индекса вязкости расплава и поэтому не термообрабатываемы. Не представлены характеристики, имеющие отношение к оптическим свойствам таких сополимеров.

Заявитель в настоящее время неожиданно обнаружил, что сополимеризация фтордиоксола, как описано здесь ниже с ТФЭ, необязательно в соединении с ГФП и/или перфторалкилвинилэфиром, например, перфторпропилвинилэфиром и перфторметилвинилэфиром, позволяет получать ТФЭ термообрабатываемые полимеры с улучшенными механическими свойствами, в частности, при высокой температуре. Такие свойства скомбинированы с удивительными оптическими свойствами, как показано радиационными трансмиссионными измерениями (прозрачность и мутность). Эта комбинация свойств приводит к результатам удивительно более высоким, чем достижимо с известными модифицирующими сомономерами, в частности по отношению к известным фтордиоксолам.

В настоящем изобретении определено, что для фтордиоксолов, рассмотренных в одинаковых количествах, еще замечено

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

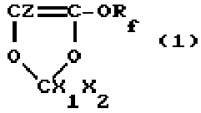
снижение текучести, неожиданно сочетаемое с сохранением прочностных свойств и сопротивлением фактору хрупкости при высокой температуре.

Наоборот, эксперименты, проведенные заявителем, неожиданно показали, что фтордиоксолы настоящего изобретения имеют более высокую модифицирующую способность, чем известные фтордиоксолы предшествующей статьи, и это позволяет получать сополимеры, имеющие более низкое содержание модифицирующего сомономера, которые, имея равную температуру текучести, показывают замечательные инженерные свойства, в частности предел текучести и улучшенные тепловые деформационные величины.

Реакционная способность фтордиоксолов настоящего изобретения так высока, что не нужно сложных процессов для извлечения мономера.

Предметом настоящего изобретения являются тетрафторэтиленовые (ТФЭ) термообрабатываемые сополимеры, включающие:

(A) от 0.1 до 15%, предпочтительно от 0.5 до 9%, по молям фтордиоксола формулы:


(I)

где R_f является перфторалкилом, имеющим от 1 до 5 атомов углерода; X_1 и X_2, одинаковые или различные друг от друга, являются -F или $-CF_3$; Z выбран из -F, -H, -Cl;

(B) от 0 до 15%, предпочтительно от 0 до 10% по молям перфторированного мономера, выбранного из гексафторпропена (ГФП) и перфторалкилвинилэфиров формулы CF_2 = CF-OR'$_f$, где R'$_f$ является перфторалкилами C_2-C_4 или их смесями;

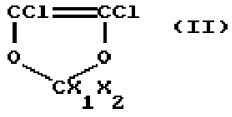
(C) ТФЭ, образующий оставшуюся часть до 100%; с условием, что общее количество мономеров (a) и (b) ниже или равно 20% по молям, предпочтительно ниже или равно 12% по молям.

Предпочтительно, в формуле (I) X_1, X_2 и Z являются -F, R_f является предпочтительно $-CF_3$, $-C_2F_5$, или $-C_3F_7$. Фтордиоксолы формулы (I), где R_f является $-CF_3$, или $-C_2F_5$, и X_1, X_2 и Z являются -F, особенно предпочтительны.

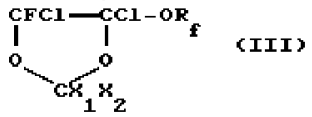
Среди перфторалкилвинилэфиров формулы CF_2= CF-OR'$_f$, перфторпропилвинилэфир (ППВЭ) особенно предпочтителен.

Фтордиоксолы формулы (I) описаны в заявке на Европейский патент N 94109782.6 тех же авторов, состав которых включен здесь ссылкой. В случае если Z является -F, они могут быть приготовлены следующим способом, включающим:

(a) реакцию при температуре между -140 и +60°C (предпочтительно между -110 и -20°C) диоксола формулы:


(II)

где X_1 и X_2 имеют значения, указанные выше, с фтороксисоединением, формулы R_fOF, где R_f имеет значения, указанные выше, с получением диоксолана формулы:


(III)

(b) дегалогенирование диоксолана (III) в соответствии с известными технологиями, реакцией его с металлом в апротонном диполярном растворителе.

Диоксолы формулы (II) - известные соединения, они могут быть получены, например, в соответствии с заявкой на Европейский патент N 460.946. Фтороксисоединения R_f-OF также известные продукты. CF_3OF может быть получен, например, в соответствии с описанием G.H. Cady и K.B. Kellogg в J. Am. Chem. Soc. 70, 3986, 1948, высшие гомологи процесса описаны в US Патенте 4.827.024.

Альтернативный процесс, предшествующий процессу для приготовления фтордиоксолов формулы (I), где Z является -F, описанный в заявке на Европейский патент N 94109782.6, включает:

(a) реакцию при температуре -140 и +60°C (предпочтительно между -110 и -20°C) олефина формулы:

R_fO-CCl = CFCl (IV)

где R_f определен выше, с бис-фтороксисоединениями, имеющими формулу:

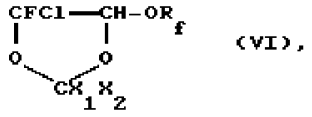
$CX_1X_2(OF)_2$ (V)

таким образом получая диоксолан формулы (III),

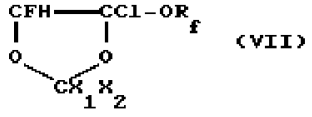
(b) дегалогенирование диоксолана (III) как описано выше.

Олефин (IV) может быть получен реакцией CCl_2 = CCl_2 с R_fOF, получая таким образом соединение R_f-$OCCl_2$-$CFCl_2$, которое при реакции дехлорирования с порошкообразным цинком в органическом растворителе дает олефин (IV).

Дальнейший процесс приготовления фтордиоксолов формулы (I), где Z является -F, описан в заявке на Европейский патент N 94109782.6 также хорошо, включает реакцию при температуре между 50 и 150°C диоксолана формулы:


(VI),

необязательно в смеси с диоксоланом формулы:


(VII)

где R_f определен выше, с KOH в твердом состоянии, с последующим дегидрохлорированием и образованием фтордиоксола.

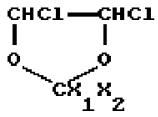
Диоксолан (VI) может быть получен реакцией R_fOF с трихлорэтиленом с получением R_fO-CHCl-$CFCl_2$ соединения, которое затем дехлорировали с порошкообразным цинком в органическом растворителе. Таким образом получали олефин формулы R_f -OCH = CFCl, который окончательно реагирует с $CX_1X_2(OF)_2$, как описано выше для олефина (IV), давая

RU 2154650 C2

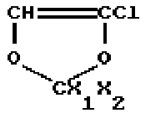
RU 2154650 C2

диоксолан (VI).

Диоксолан (VII), в смеси с диоксоланом (VI), может быть приготовлен следующим образом. Олефин CHCl = CHCl реагировал с $CX_1X_2(OF)_2$, давая диоксолан, имеющий формулу:


(VIII)

который дегидрогалогенированием с твердым KOH дает диоксол формулы:


(IX)

Он наконец реагирует с R_fOF, таким образом давая смесь диоксоланов (VI) и (VII).

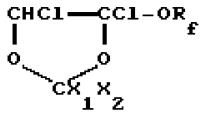
Синтез фтордиоксолов (I) можно использовать, подобно уже показанным процессам, для дихлорэтилена или трихлорэтилена, которые реагируют с гипофторитами формулы:

R_f-OF и $CX_1X_2(OF)_2$,

таким образом получая альтернативными реакциями дехлорирования и дегидрохлорирования различные промежуточные соединения, описанные выше.

Подобно описанному выше для Z = -F, когда Z является -Cl или -H, фтордиоксолы формулы (I) могут быть получены в соответствии со следующим методом. 1,1-Дихлорэтилен $CH_2 = CCl_2$ реагирует с гипохлоритом R_fOCl, и реакционный продукт дегидрохлорирован как описано выше, таким образом давая олефин формулы R_f - OCCl = CHCl.

Последний реагирует с $CX_1X_2(OF)_2$, как описано выше для олефина (IV), давая диоксолан, имеющий формулу:


(X)

Диоксолан (X) может быть дегидрохлорирован с твердым KOH, давая фтордиоксол (I) с Z = -Cl, или он может быть дехлорирован с порошкообразным цинком в органическом растворителе, давая фтордиоксол (I) с X = -H.

Сополимеры настоящего изобретения показывают вязкость расплава, которая делает их термообрабатываемыми в соответствии со стандартными технологиями, с измеряемыми величинами индекса вязкости расплава (MFI). В частности MFI, измеренный в соответствии со стандартом ASTM D-1238, в основном заключался между 0.5 и 50 г/10', преимущественно между 1 и 30 г/10'.

Сополимеры настоящего изобретения могут быть получены по известным технологиям сополимеризацией соответствующих мономеров, в суспензии в органической среде или в водной эмульсии, в присутствии подходящего инициатора радикальной полимеризации, при температуре между 0 и 150°C, предпочтительно между 20 и 100°C. Давление реакции в основном между 0.5 и 100 бар, предпочтительно между 5 и 40 бар.

Среди различных инициаторов радикальной полимеризации могут быть использованы в частности: неорганические пероксиды, растворимые в воде, такие как, например, персульфаты и перфосфаты аммония или щелочных металлов; в частности персульфат аммония или калия; органические или неорганические окислительно-восстановительные системы, такие как персульфат аммония /сульфит натрия, перекись водорода/ аминоиминометансульфиновая кислота; бис-ацилпероксиды формулы

$(R_f\text{-CO-O})_2$,

где R_f является пергалоалкилом C_1-C_{10}, или перфторополиоксиалкиленовой группой, например, бис(перфторопропионил)пероксид; диалкилпероксиды формулы $(R_f\text{-O})_2$, где R_f является пергалоалкилом C_1-C_{10}, таким как, например, дитретбутилпероксид (ДТБП); и т.д.

В случае сополимеризации в суспензии, реакционная среда образована органической фазой, к которой вода обычно добавлена для улучшения рассеивания тепла, выделяемого в ходе реакции. Как органическая фаза могут быть использованы галогенированные углеводороды, в частности (хлоро)фтороуглеводороды и хлорофтороуглероды; фторополиоксиалкилены и др.

В случае (со)полимеризации в водной эмульсии, требуется присутствие подходящих поверхностно-активных веществ. Наиболее часто использовались фторированные поверхностно-активные вещества формулы:

$R_f\text{-}X^-\text{-}M^+$

где R_f является (пер)фторалкильной цепью C_5-C_{16} или (пер)фторполиоксиалкиленовой цепью, X^- означает $-COO^-$ или SO_3^-, M^+ выбирают из: H^+, NH_4^+, ион щелочного металла. Среди них могут быть использованы аммония и/или натрия перфтороктаноат; (пер)фторполиоксиалкилен с одной или более концевой карбоксильной группой, и др.

Процесс, который является объектом настоящего изобретения, может быть благоприятно проведен в присутствии эмульсий или микроэмульсий перфторполиоксиалкиленов согласно US Патенту 4.789.717 и 4.864.006, или также микроэмульсий фторполиоксиалкиленов, имеющих гидрированные повторяющиеся звенья, согласно заявке на EP Патент 625.526.

В порядке контроля молекулярного веса конечного продукта и, следовательно, вязкости расплава, к реакционной системе добавляют подходящие агенты переноса цепи, такие как: водород, углеводороды, необязательно содержащие галоиды, например, метан, этан, хлороформ, хлористый метилен, и прочие; сложные эфиры, простые эфиры или алифатические спирты, например, метанол, этанол, диэтилмалонат и прочие. Агент переноса цепи подают в реактор в начале реакции, или непрерывно отдельными порциями, в течение полимеризации. Количество применяемого агента переноса цепи может быть ограничено широкими пределами, в зависимости от желаемого молекулярного веса, эффективности самого агента переноса цепи и от температуры реакции.

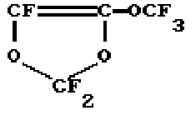
RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

Некоторые примеры настоящего изобретения приводятся ниже для иллюстрации, но они не ограничивают самого изобретения.

Пример 1.

5 л AISI 316 стальной хромированный автоклав, оборудованный мешалкой, работающей с 650 об/мин, был вакуумирован, и 3.0 л деминерализованной воды, и 2,2,4-трифтор-5-трифторметокси-1,3-диоксол (ТТД), имеющий формулу:



были введены в него в количествах, равных 0.67 г/л H_2O. Затем была добавлена микроэмульсия перфторполиоксиалкиленов, полученная в соответствии с примером 1 из USP 4.864,006, в таких количествах, чтобы получить концентрацию перфторполиоксиалкиленового поверхностно-активного вещества, равной 2.0 г/л H_2O. Автоклав был доведен до рабочей температуры 75°C и затем этан под давлением 0.24 абсол. бар был загружен как агент переноса цепи. Автоклав был доведен до рабочего давления 21 абсол. бар подачей ТФЭ/ТТД газообразной смеси в молярном соотношении 54.55/1. Перед началом реакции газовая фаза, проанализированная газохроматографом, показала следующий состав (% по молям): 97.9% ТФЭ, 2.1% ТТД. Посредством дозирующего насоса затем был подан инициатор, представляющий раствор персульфата калия (КПС), имеющего концентрацию, равную 0.00315 моль/л со скоростью расхода 88 мл/ч. В течение реакции рабочее давление сохраняли постоянным, непрерывно подавая реакционную смесь ТФЭ/ТТД, имеющую состав, указанный выше. Реакция была остановлена после того, как 1560 г ТФЭ/ТТД смеси было добавлено. Газовая фаза, находящаяся в автоклаве, имеет после окончания реакции, следующий состав (% по молям): 98.2% ТФЭ, 1.8 ТТД. Затем реактор был охлажден до комнатной температуры, эмульсия выгружена и коагулирована добавлением 65% по весу водного раствора HNO_3. Получающийся полимер был отделен, промыт деминерализированной водой и высушен. Полимер был охарактеризован как показано в табл. 1.

Состав полимера был определен материальным балансом. Температура текучести (T_{2m}) была определена сканирующей дифференциальной калориметрией (ДСК), индекс вязкости расплава в соответствии со стандартом ASTM D-1238-52T, с 5 кг нагрузки.

Оптические свойства, то есть мутность и прозрачность, были измерены в соответствии со стандартом ASTM 1003.

Механические свойства были измерены при 23 и 250°C, в соответствии со стандартом ASTM D-1708, со скоростью растяжения 50 мм/мин, на образцах, имеющих 1.58±0.08 nn, прямое прессование проводили в соответствии со стандартом ASTM D-3307-81. Указанные величины представляют собой среднее значение 3 измерений.

Пример 2.

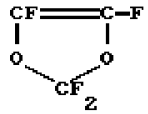
Пример 1 был повторен при таких же условиях, за исключением количества этана, поданного перед началом реакции, которое соответствовало давлению, равному 0.52 абсол. бар. Характеристики полученного полимера приведены в табл. 1. Деформационные измерения кроме того были проведены вслед за этим, в соответствии с ASTM D-2990, на образцах, спрессованных под давлением и предварительно обработанных при 200°C в течение 48 часов, при растягивающем напряжении при 275°C с силой 1.6 МПа. Результаты также приведены в табл. 1.

Пример 3.

Пример 1 был повторен при тех же условиях, за исключением количества этана, поданного перед началом реакции, которое соответствовало давлению, равному 0.57 абсол. бар. Характеристики полученного полимера приведены в табл. 1.

Пример 4 (сравнительный).

В такой же автоклав, как и в примере 1, 3.0 л деминерализованной воды и микроэмульсия перфторполиоксиалкиленов, полученная в соответствии с примером 1 из USP 4.864.006, в таком количестве, чтобы получилась концентрация перфторполиоксиалкиленового поверхностно-активного вещества, равная 2.0 г/л H_2O, были добавлены после вакуумирования. Автоклав был приведен к рабочей температуре 75°C и затем количество этана, являющегося агентом переноса цепи, соответствующее давлению, равному 0.57 абсол. бар, было добавлено. Затем автоклав был приведен к рабочему давлению 21 абсол. бар давлением газообразной смеси между ТФЭ и 2,2,4,5-тетрафтор-1,3 -диоксол (PD), имеющего формулу



с молярным соотношением ТФЭ/PD, равным 54.55/1. Перед началом реакции газовая фаза, проанализированная газохроматографом, имела следующий состав (% по молям): 98.2% ТФЭ, 1.8% PD. Посредством дозирующего насоса затем был подан инициатор, образованный раствором персульфата калия (ПСК), имеющего концентрацию, равную 0.00315 молей/л, с расходом 88 мл/час. В течение реакции рабочее давление сохраняли постоянным, непрерывно подавая реакционную смесь ТФЭ/PD, имеющую состав, указанный выше. Реакция была остановлена после того, как подали 780 г ТФЭ/PD смеси. Газовая фаза в конце реакции имела следующий состав (% по молям): 99.1% ТФЭ, 0.9% PD. Полученный полимер был охарактеризован как приведено в табл. 1.

Пример 5 (сравнительный).

В такой же автоклав, как и в примере 1, 3.0 л деминерализованной воды и перфторпропилвинилэфир (ППВЭ) в количестве равном 3.67 г/л H_2O, были добавлены после вакуумирования. Микроэмульсия перфторполиоксиалкиленов, полученная в соответствии с примером 1 из USP 4.868.006, была затем добавлена, в таком количестве, чтобы получить концентрацию перфторполиоксиалкиленового

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

поверхностно-активного вещества, равную 2.0 г/л H_2O. Автоклав был приведен к рабочей температуре 75°C и затем добавлен этан в количестве, соответствующем давлению 0.35 абсол. бар, действующий как агент переноса цепи. Автоклав затем был доведен до рабочего давления 21 абсол. бар давлением газообразной смеси ТФЭ/ППВЭ с молярным соотношением, равным 54.55/1. Перед началом реакции газовая фаза, проанализированная газохроматографом, имела следующий состав (% по молям): 94.52% ТФЭ, 5.2% ППВЭ. Посредством дозирующего насоса затем был подан инициатор, представляющий собой раствор персульфата калия (ПСК), имеющего концентрацию, равную 0.00315 молей/л, с расходом 88 мл/час. В течение реакции рабочее давление сохраняли, непрерывно подавая реакционную смесь ТФЭ/ППВЭ, имеющую состав, указанный выше. Реакция была остановлена после того, как добавили 1560 г смеси ТФЭ/ППВЭ. Газовая фаза в конце реакции имела следующий состав (% по молям): 94.3% ТФЭ, 5.7% ППВЭ. Потом реактор был охлажден до комнатной температуры, эмульсия выгружена и коагулирована добавлением 65% по весу водного раствора HNOs. Полимер был охарактеризован как представлено в табл. 1.

Горячие деформационные измерения проводились над упомянутым продуктом как указано выше, результаты представлены в табл. 1.

Пример 6.

Пример 1 был повторен при таких же условиях, за исключением начального количества ТТД, равного 0.6 г/л H_2O, и молярного соотношения добавленной ТФЭ/ТТД смеси, равного 61.5/1. Характеристики полученного полимера представлены в табл. 2.

Пример 7.

Пример 4 был повторен при тех же условиях, за исключением количества этана, добавленного перед началом реакции, которое соответствовало давлению, равному 0.15 абсол. бар. Характеристики полученного полимера приведены в табл. 2.

Пример 8.

Пример 1 был повторен, но при использовании количества ТТД 0.427 г/л H_2O.

Молярное соотношение в поданной газовой смеси между ТФЭ/ТТД было 60.73/1.

Количество этана соответствовало давлению, равному 0.375 бар.

Характеристики таким образом полученного полимера представлены в табл. 3 и их можно сравнить с данными примера 4.

Пример 9 (сравнительный).

Пример 4 был повторен, но со следующими отличиями:

- молярное соотношение в газообразных смесях ТФЭ/PD было 45.95/1;
- количество этана соответствовало давлению 0.627 бара.

Данные характеристик полимера представлены в табл. 3 и их можно сравнить с примером 2.

Пример 10 (сравнительный).

Пример 4 был повторен, но со следующими отличиями:

- молярное соотношение газообразных добавленных смесей ТФЭ/PD было 45.91/1;
- количество этана соответствовало давлению 0.64 бара.

Данные характеристик полимера представлены в табл. 3 и их можно сравнить с примером 3.

Пример 11.

Пример 1 был повторен, но со следующими отличиями:

- количество этана соответствовало давлению 0.336 бар.

Данные характеристик полимера приведены в табл. 3.

Пример 12 (сравнительный).

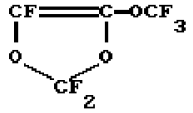
Пример 11 был повторен при использовании PD и при молярном соотношении ТФЭ/PD 45.91/1; и количество этана соответствовало давлению 0.619 бар.

Данные характеристик полимера приведены в табл. 3 и их можно сравнить с примером 11.

Дополнительный пример на получение тройных сополимеров.

Пример 13.

5 л AISI 316 стальной хромированный автоклав, оборудованный мешалкой, работающей с 650 об/мин, был вакуумирован, и 3.0 л деминерализованной воды, хлороформ (действующий как агент переноса цепи) и 2,2,4-трифтор-5-трифторметокси-1,3-диоксол (ТТД), имеющий формулу:



были введены в него в количествах, равных 0,247 г/л H_2O для хлороформа, и в количествах, равных 0,67 г/л H_2O для ТТД. Затем была добавлена микроэмульсия перфторполиоксиалкиленов, полученная в соответствии с примером 1 из USP 4.864.006, в таких количествах, чтобы получить концентрацию перфторполиоксиалкиленового поверхностно-активного вещества, равной 3.0 г/л H_2O. Автоклав был доведен до рабочей температуры 85°C и затем гексафторпропен (HFP) под давлением 7.5 абсол. бар был загружен. Автоклав был доведен до рабочего давления 20 абсол. бар подачей ТФЭ/HFP газообразной смеси в молярном соотношении 16.5/1. Перед началом реакции газовая фаза, проанализированная газохроматографом, показала следующий состав (% по молям): 36.3% ТФЭ, 62.0% HFP, 2.1% ТТД. Посредством дозирующего насоса затем был подан инициатор, представляющий раствор персульфата калия (ПСК), имеющего концентрацию, равную 0,022 моль/л со скоростью расхода 88 мл/ч. В течение реакции рабочее давление сохраняли постоянным, непрерывно подавая реакционную смесь ТФЭ/HFP, имеющую состав, указанный выше. Реакция была остановлена после того, как 780 г ТФЭ/HFP смеси было добавлено. Газовая фаза, находящаяся в автоклаве, имеет после окончания реакции, следующий состав (% по молям): 37,1% ТФЭ, 62,8% HFP, 0,1% ТТД. Затем реактор был охлажден до комнатной температуры, эмульсия выгружена и коагулирована добавлением 65% по весу водного раствора HNO_3. Получающийся полимер был отделен, промыт деминерализированной водой и высушен. Полимер был охарактеризован как показано в

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

табл. 4.

Состав полимера был определен материальным балансом. Температура текучести (T_{2m}) была определена сканирующей дифференциальной калориметрией (ДСК), индекс вязкости расплава в соответствии со стандартом ASTM D-1238-52T, с 5 кг нагрузки.

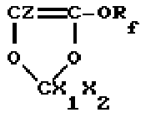
Механические свойства были измерены при 23 и 200°C, в соответствии со стандартом ASTM D-1708, со скоростью растяжения 50 мм/мин, на образцах, имеющих 1.58±0.08 mm, прямое прессование проводили в соответствии со стандартом ASTM D-3307-81. Указанные величины представляют собой среднее значение 3 измерений.

Перечень принятых в описании сокращений

1. ПТФЭ - политетрафторэтилен
2. ТФЭ - тетрафторэтилен
3. ГФП - гексафторпропен
4. ПАВЭ - перфторалкилвиниловый эфир
5. ППВЭ - перфторпропилвиниловый эфир
6. ПСК - персульфат калия
7. ДСК - дифференциальная калометрияР

Формула изобретения:

1. Термообрабатываемые сополимеры на основе тетрафторэтилена, полученные взаимодействием (А) фтордиоксола формулы I



где R_f является перфторалкилом, имеющим от 1 до 5 атомов углерода;

X_1 и X_2 - одинаковые или отличные друг от друга и являются -F или $-CF_3$;

Z выбран из -F, -H, -Cl, в количестве 0,1 - 15 мол.% от общего количества мономеров;

(В) перфторированного мономера, выбранного из гексафторпропилена и перфторалкилвинилового эфира формулы

$CF_2 = CF\text{-}OR_f$,

где R_f является перфторалкилом C_2 - C_4,

или их смеси, в количестве 0 - 15 мол.% от общего количества мономеров, (С) тетрафторэтилена в оставшемся количестве до 100 мол.%, причем общее количество мономеров (А) и (В) ниже или равно 20 мол.%.

2. Термообрабатываемые сополимеры по п.1, отличающиеся тем, что перфторалкилвиниловый эфир является перфторпропилвиниловым эфиром.

3. Термообрабатываемые сополимеры по пп.1 и 2, отличающиеся тем, что фтордиоксол формулы I используют в количестве 0,5 - 9 мол.% от общего количества мономеров.

4. Термообрабатываемые сополимеры по пп.1 - 3, отличающиеся тем, что перфторированный мономер (В) используют в количестве 0 - 10 мол.% от общего количества мономеров.

5. Термообрабатываемые сополимеры по пп.1 - 4, отличающиеся тем, что общее количество мономеров (А) и (В) ниже или равно 12 мол.% от общего количества мономеров.

6. Термообрабатываемые сополимеры по пп.1 - 5, отличающиеся тем, что в формуле I мономера (А) $X_1 = X_2 = F$.

7. Термообрабатываемые сополимеры по пп.1 - 6, отличающиеся тем, что в формуле I мономера (А) R_f выбран из $-CF_3$, $-C_2F_5$ и $-C_3F_7$.

8. Термообрабатываемые сополимеры по пп.1 - 7, отличающиеся тем, что они имеют вязкость расплава такую, чтобы получить величины индекса вязкости, расплава (МГ1) от 0,5 до 50 г/10^1, измеренные в соответствии со стандартом ASTM 1238 - 52 Т.

9. Термообрабатываемые сополимеры по п.8, отличающиеся тем, что величина индекса вязкости расплава (МГ1) составляет 1 - 30 г/10^1.

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

ТАБЛИЦА 1

Пример	1	2	3	4(*)	5 (*)
Состав полимера (% по молям)	ТФЭ 98.2 ТТД 1.8	ТФЭ 98.2 ТТД 1.8	ТФЭ 98.2 ТТД 1.8	ТФЭ 98.2 PD 1.8	ТФЭ 98.2 PD 1.8
MFI (г/10`)	4	13	19	4	13
T_{2m} (°C)	304.5	305.4	306.0	306.5	308.3
Мутность	41	39	45	50	37
Прозрачность	87	90	90	84	88
Механические свойства при 23°C					
Модуль упругости (МПа)	517	525	563	494	563
Предел текучести (МПа)	14.8	15.2	15.4	13.7	14.7
Напряжение при разрыве (МПа)	32.3	26.2	23.3	22.5	28.6
Растяжение при разрыве (%)	336	323	306	302	378
Механические свойства при 250°C					
Модуль упругости (МПа)	28	26	32	29	36
Предел текучести (МПа)	2.15	2.2	2.3	2.1	2.3
Напряжение при разрыве (МПа)	6.4	5.9	5.1	3.9	7.5
Растяжение при разрыве (%)	334	369	308	255	539
Механические свойства при 275°C					
Модуль упругости (МПа)		24	26		26
Предел текучести (МПа)	----------	1.75	1.8	----------	1.75
Напряжение при разрыве		4.2	3.9		5.2
(МПа)		401	379		535
Растяжение при разрыве (%)					
Деформация при 275°C и 1.3 МПа					
Растяжение при 15 мин (%)		5.4			5.8
Растяжение при 60 мин (%)	----------	9.0	----------	---------	10.0
Растяжение при 48часах(%)		21.0			25,5

*сравнительный

ТАБЛИЦА 2

Пример	6	7 (*)
Состав полимера (% по молям)	ТФЭ 98.4 ТТД 1.6	ТФЭ 98.2 ПЭВЭ 1.8
MFI (г/10')	4	4
T_{2m} (°C)	308	308
Механические свойства при 23°C		
Модуль упругости (МПа)	530	530
Предел текучести (МПа)	15.2	14.0
Напряжение при разрыве (МПа)	31.9	31.8
Растяжение при разрыве (%)	342	360
Механические свойства при 250°C		
Модуль упругости (МПа)	32	33
Предел текучести (МПа)	2.4	2.0
Напряжение при разрыве (МПа)	8.8	9.8
Растяжение при разрыве (%)	342	535

(*) сравнительный

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2

ТАБЛИЦА 3

Пример	8	9 (*)	10 (*)	11	12 (*)
Состав полимера (% по молям)	ТФЭ98.38 ТТД 1.62	ТФЭ 97.87 PD 2.13	ТФЭ 97.87 PD 2.13	ТФЭ 98.2 ТТД 1.8	ТФЭ 97.87 PD 2.13
MFI (г/10`)	4.3	11	17	8.5	8
T_{2m} (°C)	306.1	305.6	306.0	305.3	305.7
Мутность	36	57	-	41	51
Прозрачность	84	82	-	83	85
Механические свойства при 23°C					
Модуль упругости (МПа)	570	560		570	590
Предел текучести (МПа)	15.8	14.6	-------	16	14.6
Напряжение при разрыве (МПа)	28.9	15.5		29	18.1
Растяжение при разрыве (%)	330	170		344	250
Механические свойства при 250°C					
Модуль упругости (МПа)	34	39		33	37
Предел текучести (МПа)	3.9	-	--------	3.9	-
Напряжение при разрыве (МПа)	6.94	2.3		6.3	2.7
Растяжение при разрыве (%)	364	82		371	19
Механические свойства при 275°C					
Модуль упругости (МПа)		25			
Предел текучести (МПа)	----------	-	--------	----------	----------
Напряжение при разрыве (МПа)		1.4			
Растяжение при разрыве (%)		9			
Деформация при 275°C и 1.3 МПа		Немедленный разрыв при напряжении	Плату нельзя было получить компрессией		
Растяжение при 15 мин (%)					
Растяжение при 60 мин (%)	----------			---------	---------
Растяжение при 48 часах (%)					

(*) сравнительный

Таблица 4

Состав полимера (% по молям)	ТФЭ 93,95 HFP 5,7 ТТД 0,35
MFI (г/10)	6
T_{2m} (°C)	261
Механические свойства при 23°C	
Модуль упругости (МПа)	549
Предел текучести (МПа)	13,9
Напряжение при разрыве (МПа)	29
Растяжение при разрыве (%)	329
Механические свойства при 200°C	
Модуль упругости (МПа)	24
Предел текучести (МПа)	1,8
Напряжение при разрыве (МПа)	5,2
Растяжение при разрыве (%)	385

RU 2154650 C2

RU 2154650 C2