



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005103392/04, 11.09.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.09.2003

(30) Конвенционный приоритет:
12.09.2002 US 60/410,225

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2005

(45) Опубликовано: 20.03.2009 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2001/0008922 A1, 19.07.2001. US
5891974 A, 09.04.1999. RU 2111974 C1,
27.05.1998. RU 2086565 C1, 27.05.1998.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
12.04.2005

(86) Заявка РСТ:
US 03/28610 (11.09.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/024786 (25.03.2004)

Адрес для переписки:
125009, Москва, Романов пер., 4, стр. 2,
Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС,
пат.пов. О.М.Безруковой

(72) Автор(ы):

КАСПАР Харалд (US),
ХИНТЦЕР Клаус (US),
ВАН ГУЛ Гай (US),
МАРЦ Франц (US),
ВОРМ Аллан Т. (US),
ФУКУШИ Татсуо (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ Инновейтив Пропертиз Компани (US)

(54) ФТОРЭЛАСТОМЕРЫ, ИМЕЮЩИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И УСТОЙЧИВОСТЬ К РАСТВОРИТЕЛЯМ

(57) Реферат:

Описан фторполимер, подходящий для
получения фторэластомера, причем указанный
фторполимер состоит из повторяющихся блоков,
полученных из: (а) от 11 до 40 моль %
тетрафторэтилена; (b) от 40 до 64 моль %

винилиден-фторида; (с) от 1 до 30 моль %
перфторированного винилового эфира с формулой
 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$; и (d) от 1 до 20 моль
% перфторметил винилового эфира. 11 з.п. ф-лы, 2
табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 349 608** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 214/22 (2006.01)

C08F 214/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2005103392/04**, **11.09.2003**

(24) Effective date for property rights: **11.09.2003**

(30) Priority:
12.09.2002 US 60/410,225

(43) Application published: **10.09.2005**

(45) Date of publication: **20.03.2009 Bull. 8**

(85) Commencement of national phase: **12.04.2005**

(86) PCT application:
US 03/28610 (11.09.2003)

(87) PCT publication:
WO 2004/024786 (25.03.2004)

Mail address:
**125009, Moskva, Romanov per., 4, str. 2,
Skvajr, Sanders ehnd Dempfi (Moskva) LLS,
pat.pov. O.M.Bezrukovej**

(72) Inventor(s):

**KASPAR Kharald (US),
KhINTTsER Klaus (US),
VAN GUL Gaj (US),
MARTs Frants (US),
VORM Allan T. (US),
FUKUSHI Tatsuo (US)**

(73) Proprietor(s):

ZM Innovejtiv Propertiz Kompani (US)

(54) FLUOROELASTOMERS WITH LOW TEMPERATURE CHARACTERISTICS AND RESISTANCE TO SOLVENTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: proposed fluoropolymer consists of repeating blocks, obtained from: (a) from 11 to 40 mole % tetrafluoroethylene; (b) from 40 to 64 mole % vinylidene-fluoride; (c) from 1 to 30 mole

% perforated vinyl ester with formula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$; and (d) from 1 to 20 mole % vinyl ester perfluoromethyl.

EFFECT: invention can be used for production of polymers with new sequence distribution.

12 cl, 11 ex, 2 tbl

Предмет изобретения

Настоящее изобретение представляет фторсодержащий полимер, процесс получения этого фторполимера и соответствующую фторэластомерную композицию, обладающую низкотемпературными свойствами и повышенной устойчивостью к растворителям.

5 Предпосылки к созданию изобретения

Фторэластомеры с низкими температурами стеклования обычно используются в качестве герметика при низкотемпературных процессах. Большинство имеющихся в продаже низкотемпературных эластомеров являются сополимерами или терполимерами, синтезированными на основе VDF и/или TFE и перфторированного метилвинилового эфира (PMVE), PMVE часто выбирается в качестве сомономера благодаря его исключительным сополимеризационным свойствам. Некоторые применяемые эластомеры характеризуются низкими температурами стеклования (T_g) около -30°C , однако для достижения таких низких величин T_g зачастую приходится жертвовать устойчивостью к действию растворителей (например, набухание в MeOH). Как хорошо известно специалистам, для повышения устойчивости к растворителям следует увеличить долю тетрафторэтилена или перфтор(алкил винилового эфира) в сополимерах. В то же время перфтор(алкилвиниловые эфиры) сами по себе являются дорогими мономерами, и при увеличении количества перфтор(алкилвиниловых эфиров) неизбежно повышение стоимости фторполимерных и фторэластомерных продуктов.

Применялись разные подходы к снижению T_g фторполимеров и фторэластомеров при одновременном сохранении или улучшении других свойств. Многие из этих подходов приводили в результате к неприемлемому включению сомономеров, слишком большой продолжительности полимеризации (например, до 17 часов), недостаточной устойчивости к растворителям, и высокой стоимости сомономеров.

В патенте US № 6380337 описаны сополимеры и quadro-полимеры, содержащие: от 65 до 85 моль % VDF, от 0,5 до 30 моль % перфторметоксипропил-винилового эфира (MV31), и, факультативно, от 0 до 10 моль % TFE и 0 до 25 моль % перфтор-винилового эфира (предпочтительно PMVE). Патент описывает полученные эластомеры с T_g около -42°C . Однако полученные эластомеры не обладают достаточно низкой устойчивостью к растворителям при увеличенной продолжительности тестирования.

Настоящее изобретение направлено на фторполимеры и фторэластомеры с соответствующим балансом между T_g , достаточным коэффициентом набухания в растворителе ($<60\%$) и экономичным процессом полимеризации.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение основано на quadro-фторполимере, пригодном для получения из него фторэластомера. Фторполимер состоит из повторяющихся блоков, содержащих от:

(a) 10 до 40 моль % тетрафторэтилена;

(b) 40 до 65 моль % винилиден-фторида;

(c) 1 до 30 моль % перфторированного винилового эфира с формулой

40 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$;

(d) 1 до 20 моль % перфторированного метилвинилового эфира.

Такой фторполимер обычно называется quadro-полимером из-за наличия в нем четырех главных компонентов. Однако и другие сомомеры, например, сомомеры с сайгами сшивки, наполнители, соагенты вулканизации и соответствующие вспомогательные вещества могут входить в состав фторполимерной композиции. В связи с настоящим изобретением следующие термины используются в качестве синонимов:

Тетрафторэтилен может обозначаться как TFE;

Винилиден-фторид может обозначаться как VDF;

Перфторированный виниловый эфир с формулой $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ может обозначаться как MV31; и

Перфторметил-виниловый эфир может обозначаться как PMVE.

При предпочтительном варианте настоящего изобретения quadro-полимер содержит более чем 7 моль % MV31 (от 7 до 30 моль %), от 10 до 40 моль % TFE, от 40 до 65 моль

% VDF и от 1 до 15 моль % PMVE. Из-за высокого содержания MV31 жидкий виниловый эфир MV31 может быть эффективно включен в состав полимеров только при применении технологии так называемой "пре-эмульсификации". Такой виниловый эфир пре-эмульсифицируется в водной дисперсной системе, содержащей нетелогенные фторэмульгаторы (такие как APPO = аммонийную соль перфтороктановой кислоты).

В другом предпочтительном варианте реализации данного изобретения quadro-полимер содержит менее 7 моль % MV31 (от 1 до 7 моль %), от 10 до 40 моль % TFE, от 40 до 65 моль % VDF и от 10 до 20 моль % PMVE. Количества MV31 можно ввести в котел/систему для полимеризации в виде горячего аэрозоля и отказаться от пре-эмульсификации мономера MV31. Эти системы можно полимеризовать без добавления фторсодержащих эмульгаторов.

При еще одном предпочтительном варианте вышеупомянутая quadro-система может быть полимеризована как унимодальные или как би/мультимодальные фторполимеры с точки зрения их молекулярного веса. Бимодальные или мультимодальные по молекулярному весу полимеры могут представлять особый интерес для улучшения технологических свойств фторполимера при применении его в дальнейших технологических процессах.

При еще одном варианте вышеупомянутые полимеры, которые можно полимеризовать в качестве оболочковых материалов, по меньшей мере, на 50% от общего веса состояли из вышеуказанной quadro-композиции. Используемые при полимеризации стандартные оболочковые материалы обычно применяются для улучшения эффективности процесса полимеризации, чтобы полностью израсходовать отдельные мономеры, особенно такие, которые являются относительно дорогими.

Этот фторполимер имеет нужные физические характеристики, касающиеся T_g и устойчивости к действию растворителей. Величина T_g составляет около -25°C или ниже и предпочтительно -27°C и ниже. Устойчивость к действию растворителей, согласно (включая стандартный тест сравнения в течение 168 часов, 23°C и с применением растворителя FUEL K (CM85)), около 60% или менее и предпочтительно 50% или менее.

Полученный фторсодержащий полимер может быть вулканизирован обычными способами с образованием фторэластомерного вещества.

Детальное описание изобретения

Фторсодержащий полимер, пригодный для синтеза фторэластомера, состоит из повторяющихся блоков, содержащих:

от 10 до 40 моль % TFB, предпочтительно от 15 до 35 моль %

от 40 до 65 моль % VDF, предпочтительно от 50 до 63 моль %

и либо

от 7 до 30 моль % MV31, предпочтительно от 8 до 25 моль %,

от 1 до 15 моль % PMVE, предпочтительно от 2 до 12 моль %, наиболее

предпочтительно 2-7, либо альтернативно

от 1 до 7 моль % MV31, предпочтительно от 1 до 6 моль %, наиболее предпочтительно 1-4 моль %

от 10 до 20 моль % PMVE, предпочтительно от 11 до 18 моль %.

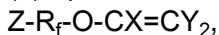
Фторполимер может в дальнейшем включать бромированные, йодированные блоки или и те, и другие, для обеспечения пероксидной вулканизации. В типичной системе пероксидной вулканизации представлен фторполимер с одним или несколькими сайтами сшивки, которые содержат галоген, способный участвовать в реакции пероксидной вулканизации, а композиция для получения фторполимеров содержит органический пероксид. Галоген, способный участвовать в реакции пероксидной вулканизации, обычно является бромом или йодом и может быть распределен по всей длине полимерной цепочки и/или может содержаться в концевых группах фторполимера. Обычно, количество брома или йода, содержащегося во фторполимере, составляет от 0,001 до 5%, предпочтительно от 0,01 до 2,5%, в/в от общего веса фторполимера. Кроме того, в реакции пероксидной вулканизации фторполимера способен участвовать и хлор, если присутствует органическое

вещество с МН-функциональными группами, где М=Si, Ge, Sn, Pb. Такой подход описан в предварительном патенте PCT WO 02/44265, который включен в настоящий документ по ссылке.

В связи с этим, фторполимеры из этого изобретения, которые содержат атомы хлора в блоках, полученных, например, из CTFE, можно использовать для вулканизации в реакции пероксидной вулканизации. Разумеется, такой фторполимер может быть дополнительно модифицирован бромом, йодом или обоими этими галогенами.

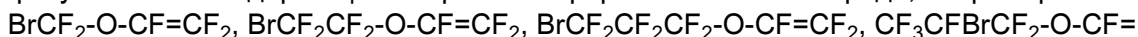
Чтобы в добавление к атомам хлора из блоков CTFE по всей длине цепи полимера ввести галогены, которые способны участвовать в реакции пероксидной вулканизации, можно провести сополимеризацию основных мономеров фторполимера с подходящим фторированным мономером, содержащим сайт сшивки (см., например, патенты US №№ 4745165, 4831085 и 4214060, включенные в настоящий документ по ссылке). Такой сомономер может быть выбран, например, среди следующих:

(а) бром- или йодо-(пер)фторалкил-перфторвиниловые эфиры с формулой:



где X-F или H, Y-F или H, а Z-Br или I, R_f - (пер)фторалкилен C_1-C_{12} ,

факультативно содержащий хлор и/или эфирные атомы кислорода, например:



CF_2 , и аналогичные соединения;

(б) бром- или йодо-(пер)фторолефины, например, такие, которые соответствуют формуле



где X-F или H, Y-F или H, а Z' - Br или I, R'_f - (пер)фторалкилен C_1-C_{12} (который может отсутствовать, или альтернативно R_f - это H, X - F, Cl, H), факультативно содержащие

атомы хлора; например: бромтрифторэтилен, 4-бром-перфтор-бутен-1, и подобные; или бромфторолефины, такие как 1-бром-2,2-дифторэтилен и 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутен-1; и

(с) нефторированные бромсодержащие олефины, такие как винил-бромид и 4-бром-1-бутен.

В добавление к сомономеру с сайтами сшивки или вместо него, фторполимер может содержать в терминальном положении компонент с сайтами сшивки, полученный из подходящего переносчика функциональных групп, введенного в реакционную среду в процессе подготовки полимера, как описано в патенте US № 4501869, включенного в настоящий документ по ссылке. Терминальный сайт сшивки можно также получить из соответствующего функционального инициатора. В качестве примеров подходящих инициаторов можно назвать $X(CF_2)_nSO_2Na$ с n= от 1 до 10 (где X - это Br или I) или инициаторную композицию, содержащую персульфат аммония и бромид калия. Хлор из CF_2Cl - концевых групп, введенный в полимер, если при инициации свободнорадикальной полимеризации присутствовали хлориды, также может участвовать в реакции пероксидной вулканизации.

В качестве примеров соединений-переносчиков функциональных групп можно назвать вещества с формулой R_fBr_x , R_fI_x , где R_f - x-валентный фторалкильный радикал C_1-C_{12} , факультативно, содержащий атомы хлора, тогда как x - 1 или 2. Кроме того, в реакции можно использовать переносчики функциональных (СТА) с общей формулой RBr_nI_m , где R представляет собой фторсодержащий углеводород, хлорфтор-углеводород или углеводород, а каждая из величин n и m - 0,1 или 2. Такие СТА представлены, например, в патентах США №№ 4000356 или 6380337, включенных в настоящий документ по ссылке.

Чтобы ввести в состав полимера терминальные Br- или I-концевые группы, полимеризацию можно провести в присутствии солей I^-/Br^- (как описано в патенте EP 407937).

Во фторполимерах, представленных в настоящем изобретении, баланс между TFE, MV31 и PMVE подбирается таким образом, чтобы добиться нужных характеристик - низких температур стеклования, устойчивости к действию растворителей и общей экономичности

фторполимера. Например, более высокое содержание TFE в составе полимера приводит к повышению устойчивости к действию растворителей, но часто за счет потери низкотемпературных свойств. Предпочтительно, чтобы содержание TFE было не менее 10%, более предпочтительно не менее 15%, с другой стороны, набухание в растворителе может достичь недопустимо высокого уровня. Содержание MV31 эффективно определяет T_g , но это довольно дорогой сомономер. Поэтому экономические аспекты также определяют долю MV31. Предпочтительно, чтобы общее количество MV31 и PMVE в сумме составляло, по меньшей мере, 13 моль %, с другой стороны, эластомер может оказаться жестким или в некоторой степени кристаллическим, что делает такие материалы, особенно материалы с поперечными сшивками, непривлекательными с точки зрения использования в качестве фторэластомерных герметиков. Для получения эластомера с высокой гибкостью наиболее предпочтительно, чтобы общее содержание MV31 и PMVE в сумме составляло, по меньшей мере, 15 моль %.

Фторсодержащий полимер, пригодный для вулканизации фторэластомера, обычно синтезируют способом свободнорадикальной полимеризации. Свободнорадикальная полимеризация, как правило, инициируется с помощью инициаторов, образующих свободные радикалы. В качестве инициаторов можно использовать любой из известных инициаторов, обычно применяемых при полимеризации фторированных олефинов, например тетрафторэтилена. Так, в качестве инициаторов свободных радикалов можно использовать пероксиды. В качестве конкретных примеров пероксидных инициаторов можно назвать перекись водорода, трет-бутилгидропероксид, диацилпероксиды, такие как диацетилпероксид, дипропионилпероксид, дибутирилпероксид, дибензоилпероксид, бензоилацетилпероксид, пероксид диглутаровой кислоты и дилаурилпероксид, а также водорастворимые надкислоты и водорастворимые соли надкислот, такие, например, как соли аммония, натрия или калия. В качестве примеров таких надкислот можно назвать перуксусную кислоту и ее производные. Можно также использовать эфиры перуксусной кислоты, и примерами их являются трет-бутилпероксиацетат и трет-бутилпероксипивалат. Еще одним классом инициаторов, которые можно использовать, являются водорастворимые азосоединения.

В число редокс-систем, подходящих для использования в качестве инициаторов, входят, например, комбинация пероксидисульфата и сульфита или дисульфита водорода, комбинация тиосульфата и пероксодисульфата, комбинация пероксодисульфата и гидразина или азодикарбоксиамида (включая их соли, предпочтительно, соли щелочных металлов или аммония), трет-бутилгидропероксид и сульфоксилат формальдегида натрия. Кроме того, инициаторами, которые можно использовать для полимеризации, являются соли аммония, щелочных и щелочноземельных металлов и марганцовой или марганцовистой кислоты или марганцовые кислоты. Количество применяемого инициатора составляет, как правило, от 0,03 до 2% в/в, предпочтительно от 0,05 до 1% в/в от общего веса полимеризационной смеси. Все количество инициатора можно добавить в начале полимеризации, или инициатор можно добавлять в полимеризационную смесь непрерывно в процессе полимеризации до тех пор, пока реакция не пройдет на 70-80%. Также можно добавить часть инициатора в начале процесса, а остаток целиком или несколькими порциями - в процессе полимеризации. В число предпочтительных инициирующих систем входят пероксодисульфат, перманганат и трет-бутилгидропероксид. В редокс-системах можно также применять ионы металлов, такие как Fe^{2+} , Ag^+ и т.д.

Свободно-радикальную полимеризацию можно проводить в органическом растворителе, но можно и как вододисперсионную полимеризацию или как водоземulsionную полимеризацию. В рамках настоящего изобретения предпочтительной является водоземulsionная полимеризация.

Водоземulsionную полимеризацию в присутствии вышеупомянутых инициаторов можно проводить при температурах от 10 до 100°C, предпочтительно от 20 до 80°C и при давлении от 2 до 25 бар, обычно от 3 до 20 бар.

Если содержание MV31 превышает 7 моль %, то водоземulsionную полимеризацию

проводят в присутствии фторированного поверхностно-активного вещества, предпочтительно нетелогенного эмульгатора, наиболее предпочтительно APFO. Эмульгатор, как правило, используют в количествах менее чем 1% в/в, например, от 0,1 до 1% в/в от веса водной фазы. В качестве примеров фторированных эмульгаторов можно

назвать соли, в частности, соли аммония карбоновых и сульфоновых кислот, содержащих от 4 до 11 атомов углерода в алкильной цепи. В качестве конкретных примеров можно назвать аммонийную соль перфтороктановой кислоты (APFO, описанную в патенте US 2567011), $C_8F_{17}SO_3Li$, который можно приобрести у компании Bayer AG, $C_4F_9SO_3Li$ и $C_4F_9SO_3K$ (описаны в патенте US 2732398). Еще одним примером соли перфторалкилсодержащей карбоновой кислоты является $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$ (описано в US 2809990). Кроме того, в качестве эмульгаторов можно использовать перфторполиэфиркарбоксилаты, описанные, в частности, в EP 219065.

Кроме того, авторами изобретения обнаружено, что при высоком содержании MV31, жидкий виниловый эфир наиболее предпочтительно подвергнуть пре-эмульгированию в системе вода/фторэмульгатор (как описано в WO 01/49752), и в отличие от патента US № 6380337, доля включения MV31 была низкой или время полимеризации оказывается слишком большим.

Пре-эмульгированный MV31 можно загрузить вначале, подавать непрерывно в ходе полимеризации в котел или использовать оба подхода. Альтернативно, MV31 пре-эмульгируется и загружается в котел до начала полимеризации. Массовое отношение MV31 к воде не превышает 1:3, предпочтительно составляет менее 1:4. Средний размер частиц в пре-эмульсионной системе находится в диапазоне от 100 нм до 3000 нм. Преимущество этой процедуры заключается в том, что время полимеризации сокращается по сравнению с процедурой, при которой пре-эмульсия MV31 подается непрерывно.

Если количества MV31 ниже, чем 7 моль %, то как ни странно, полимеризацию можно проводить без добавления фторированного эмульгатора. Такой способ полимеризации описан, в документах WO 96/24622, WO 97/17381 и EP 56681/2, включенных в настоящий документ по ссылке. MV31 можно подавать в котел для полимеризации в виде горячего аэрозоля. Это означает, что горячий MV31 подается через распылительную форсунку в TFE, VDF-газовый поток. Альтернативно, MV31 можно подавать в котел в виде перегретого газового потока.

Система для полимеризации может содержать и другие вспомогательные вещества, такие как буферы, комплексообразующие агенты и дополнительные переносчики определенных групп; предпочтительными негапогенизированными СТА, особенно, при безэмульсионной полимеризации, являются этан, пентан, диакиловые эфиры, такие как диметилловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир.

Молекулярный вес фторполимера обычно не ограничивается. Обычно предпочтается, чтобы молекулярный вес находился в диапазоне от 10000 до 1000000. Бимультимодальные полимеры с соотношением низкомолекулярной и высокомолекулярной частей при более или менее том же составе сомономеров готовятся способами, описанными в патенте EP 56681/2. Предпочтительными СТА в таких случаях являются диалкиловые эфиры.

Настоящие фторполимеры можно также приготовить в качестве оболочковых материалов. Это означает, что полимерные композиции различаются в ходе полимеризации с тем ограничением, что по меньшей мере 50% в/в, предпочтительно 70% в/в, имеют вышеуказанный квадро-состав. Например, можно запустить полимеризацию с помощью обычной VDF/HFP фторполимерной композиции, а затем переключиться на желаемую квадро-композицию или наоборот. Эта процедура особенно удобна в конце полимеризации и гарантирует почти 100% использование дорогих мономеров MV31 и PMVE.

Фторполимер предпочтительно вулканизируется способами пероксидной вулканизации с использованием органического пероксида и, факультативно, дополнительные соагенты вулканизации. Можно применить и другие способы вулканизации, известные опытным

специалистам.

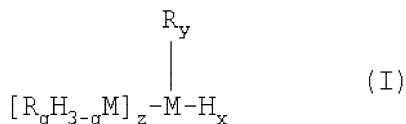
Подходящие органические пероксиды - это пероксиды, которые образуют свободные радикалы при температурах вулканизации. Особо предпочтительным является диалкил-пероксид или бис-(диалкил-пероксид), который разлагается при температуре свыше 50°C.

5 Во многих случаях предпочтительно применять ди-трет-бутил-пероксид с четвертичным атомом углерода, прикрепленным к кислороду перокси-группы. Среди наиболее удобных пероксидов этого типа можно назвать 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексин-3 и 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан. Можно выбрать и другие пероксиды среди таких соединений, как дикумил-пероксид, дибензоил-пероксид, трет-бутил-
10 пербензоат, α, α' -бис(1-бутилперокси-диизопропилбензол), и ди-[1,3-диметил-3-(1-бутилперокси)-бутил]карбонат. Как правило, используется примерно 1-3 части пероксида на 100 частей фторполимера.

Еще одним компонентом, который обычно входит в состав вулканизирующей композиции на основе органического пероксида и/или нитрилсодержащего компонента с сайтом сшивки,
15 является соагент вулканизации, состоящий из полиненасыщенного вещества, которое способно реагировать с пероксидом, обеспечивая нужную вулканизацию. Эти соагенты могут быть добавлены в количестве, равном от 0,1 до 10 частей на 100 частей фторполимера, предпочтительно 2-5 частей на 100 частей фторполимера. В качестве примеров подходящих соагентов можно назвать триаллил-цианурат; триаллил-изоцианурат; триаллил-тримеллитат; три(метилаллил)-изоцианурат; трис(диаллил-амин)-S-триазин; триаллил фосфит; N,N-диаллил-акриламид; гексааллил-фосфорамид; N,N,N',N'-тетраалкил-тетрафталамид; N,N,N',N'-тетрааллил-малонамид; тривинил-изоцианурат; 2,4,6-тривинил метилтри-силоксан; N,N'-m-фениленбисмалеимид; диаллил-фталат и три(5-норборнен-2-метилен)цианурат. Особенно удобным является триаллил-изоцианурат.
25 Другими удобными соагентами вулканизации являются бис-олефины, описываемые в ЕРА 0661304 А1, ЕРА 0784064 А1 и ЕРА 0769521 А1. Как указывалось выше, фторполимер обладает улучшенными свойствами для связывания с другими субстратами, особенно в присутствии органического соединения с гидридными функциональными группами МН. Кроме того, при включении такого соединения во фторполимерную композицию, можно
30 получить пероксидную вулканизируемую фторполимерную композицию. В качестве примеров такого органического соединения можно назвать силоксаны или силазены, которые содержат одну или несколько МН-функциональных групп. Обычно, если органическое соединение представлено силоксаном или силазеном, МН-функциональные группы являются группами - SiH. Предпочтительно, чтобы SiH-функциональные группы
35 являлись - OSiH или - NSiH, причем водород должен быть связан с атомом кремния, который, в свою очередь, связан с атомом кислорода или азота. Силоксан или силазен может быть простым низкомолекулярным органическим веществом или может являться полимером, включающим, например, полисилоксан, который может быть линейным, разветвленным или циклическим. В качестве конкретных примеров можно назвать HSi-(OCH₂-CH₃)₃, (CH₃)₂(CH₃CH₂O)SiH, 1,1,3,3 тетраизопропил-дисилоксан, дифенил-1,1,3,3-тетракис-(диметилсилокси)-дисилоксан (производитель - United Chem), поли-
40 (диметилсилоксан) с силгидридными концевыми группами, поли(метил-гидро-силоксан) и сополимеры диметилсилоксана и метилгидросилоксана, 1,3,5-триметил-циclosилоксана и 1-фенил-3,3,5,5-тетраметил-циclosилоксана.

45 Полисилоксаны и силоксаны с SiH-группами давно известны специалистам, и их можно получать в соответствии с хорошо известными методиками, такими, например, какие описаны в книге "Энциклопедия полимеров: наука и практика", стр. 204-308 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, V15, Silicones, pgs. 204-308, John Wiley & Sons, 1989). Силоксаны с SiH-группами можно также приобрести в
50 виде коммерческих продуктов. Предпочтительно, чтобы молекулярная масса силоксана или полисилоксана находилась в диапазоне от 150 г/моль до 10 000 г/моль.

В качестве органического вещества может быть также представлено соединение, соответствующее следующей формуле



где R - углеводородная группа, факультативно, содержащая один или несколько заместителей, и где R-группы могут быть одинаковыми или разными, причем две R-группы могут быть соединены друг с другом в виде кольца, M выбирается из Si, Ge, Sn и Pb, q - величина от 1 до 3, x - величина от 1 до 3, y и z - величины от 0 до 3, причем сумма $y+z=4-x$. В качестве примеров заместителей, которые могут быть представлены на углеводородной группе R, можно назвать алкокси, арилокси, галогены, такие как хлор и бром, нитриловые группы, гидроксигруппы и аминогруппы. Основная цепь углеводородной группы может также прерываться одним или несколькими гетероатомами, такими, например, как атомы кислорода и азота. В качестве типичных примеров углеводородных групп можно назвать насыщенные или ненасыщенные линейные, разветвленные или циклические алифатические группы и ароматические группы. В качестве конкретных примеров можно назвать C_1 - C_5 алкильные группы, арильные группы, содержащие от 6 до 12 атомов углерода, арилалкил и алкиларильные группы, содержащие от 7 до 14 атомов углерода. Соединения с вышеприведенной формулой (I) известны и описаны, например, в статье: J. Am. Chem. Soc., 116 (1994), с.4521-4522. В качестве примеров можно назвать три(н-бутил)гидрид олова, три(этил)силилгидрид, ди(триметилсилил)силилметилгидрид, три(триметилсилил)силилгидрид, три(фенил)силилгидрид. Соединения с формулой (I) описаны также в патенте EP 761735.

Вулканизируемая фторэластомерная композиция может содержать дополнительные добавки, такие как сажа, стабилизаторы, пластификаторы, смазывающие вещества, наполнители и модификаторы, как правило, используемые при обработке фторполимеров и включаемые в композиции, описываемые в настоящем изобретении, при условии, что они сохраняют достаточный уровень стойкости в требуемых условиях эксплуатации.

Вулканизирующая композиция на основе полигидроксисоединений могут включать и кислотный акцептор. Такие акцепторы могут быть неорганическими или смесями неорганических и органических веществ.

В качестве примеров неорганических акцепторов можно назвать окись магния, окись свинца, окись кальция, гидроокись кальция, двухосновный фосфит свинца, окись цинка, карбонат бария, гидроокись стронция, карбонат кальция и т.д. В число органических акцепторов входят эпоксидные смолы, стеарат натрия и оксалат магния. Предпочтительными кислотными акцепторами являются окись магния и гидроокись кальция. Кислотные акцепторы можно использовать по отдельности или в комбинации друг с другом, и предпочтительно они используются в количествах от примерно 2 до 25 частей на 100 частей в/в фторполимера.

Вулканизируемые фторэластомерные композиции могут быть получены при смешивании фторполимера, вулканизирующей композиции и, факультативно, органического соединения с гидридными функциональными группами, а также других добавок в соответствующее оборудование для обработки каучуков. Такое оборудование включает мельницы для каучуков, закрытые резиносмесители, такие как смесители Banbury, и смешивающие экструзионные прессы.

Фторполимер может иметь нужные физические свойства, касающиеся T_g и устойчивости к действию растворителей. Величина T_g , составляет около -25°C или ниже и предпочтительно -27°C и ниже. Устойчивость к действию растворителей, при измерении в течение 168 hrs, 23°C и с растворителем FUEL K (CM85), составляет приблизительно 60% или менее и предпочтительно 50% или менее.

Далее в настоящем документе изобретение иллюстрируется следующими примерами, однако без намерения ограничить область применения и существо изобретения. Все части являются массовыми (весовыми), если не указано иное.

Примеры

Используемые материалы

Материал	Описание
VDF	Винилиден-фторид
TFE	Тетрафторэтилен
BTfB	Бромтетрафторбутен
TAC	Триаллилизоцианурат
PMVE	Перфторметилвый эфир
MV31	Перфторметоксипропил-виниловый эфир
FX1006	перфтороктаноат аммония, производства компании 3М (г. Сент-Пол, Миннесота, США)

Способы тестирования

Определение показателя текучести расплава (MFI) проводили в соответствии с требованиями DIN 53735, ISO 12086 или ASTM D-1238 при нагрузке 5,0 кг и температуре 265°C или 297°C альтернативно. Показатель MFI определяли с помощью стандартизированной экструзионной матрицы диаметром 2,1 мм и длиной 8,0 мм.

Величину вязкости по Муни измеряли в соответствии с ASTM D 1646. Если не указано иное, вязкость по Муни определяли с применением предварительного прогрева в течение 1 минуты и 10-минутного теста при 121°C (ML1+10@121°C).

Анализ реологии вулканизации проводили на невулканизированных композиционных образцах с помощью реометра Alpha Technology Die Rheometer (MDR), модель 2000, в соответствии с ASTM D 5289-95 при температуре 177°C, без предварительного прогрева, фактическая продолжительность 12 минут (если не указано иное), и угол 0,5 градуса. Измеряли минимальный момент вращения (M_L) и максимальный момент вращения (M_H), т.е. самый высокий момент вращения, полученный в течение указанного периода времени, пока не будет достигнут уровень плато или максимум, и разница моментов ΔT , т.е.

($M_H - M_L$). Кроме того, измеряли t_{s2} (время увеличения момента вращения на 2 единицы выше M_L), $t'50$ (время, за которое момент вращения достигает величины, равной $M_L + 0,5[M_H - M_L]$), и $t'90$ (время, за которое момент вращения достигает величины, равной $M_L + 0,9[M_H - M_L]$).

Поствулканизационные образцы готовили путем помещения образца, полученного в результате вулканизации под давлением, в сушильный шкаф с циркуляцией воздуха. Температура в шкафу поддерживалась на уровне 232°C, а образцы обрабатывали в течение 16 часов.

Измеряли предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве в соответствии с ASTM D 412-98 на образцах, вырезанных из 2,0 мм листов с матрицей ASTM Die D. Величины измеряли в мегапаскалях (МПа).

Ретракцию при низких температурах (TR-10) определяли с помощью ASTM D 1329-88 (в редакции 1998 года) с этанолом в качестве охлаждающей среды. Единицы измерения - градусы по Цельсию (°C).

Остаточную деформацию при сжатии определяли в соответствии с ASTM D 395-01, Способ В, на кольцевых уплотнителях размером 3,5 мм (0,139 дюйма), которые подвергали сжатию в течение 70 часов при 200ZC. Результаты приведены в %.

Температуру стеклования определяли в соответствии с ASTM E 1356-98 (в редакции 1995).

Если не указано иное, вулканизированные под давлением листы размером 76×152×2 мм готовили для определения физических свойств под давлением от 5 до 7 МПа при 180°C в течение 7 минут. На этих вулканизированных под давлением листах измеряли предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве в соответствии с ASTM D 412. Твердость определяли в соответствии со Способом А ASTM D2240-02. Использовали дюрометр Shore A.

Пики плавления фторполимера определяли в соответствии с требованиями ASTM 4591 с помощью аппарата Perkin-Elmer DSC 7.0 в атмосфере азота и при скорости нагревания 20°C/мин.

Определение размера частиц латекса проводили способом динамического

светорассеяния на аппарате a Malvern Zetazizer 1000 HSA в соответствии с требованиями ISO/DIS 13321. Приведенный средний размер частиц является Z-средним. Перед проведением измерений образцы полимерного латекса, полученного в результате полимеризации, разводили 0,001 моль/л раствором KCl, во всех случаях температура при измерении составляла 20°C.

Устойчивость к действию растворителей или разбухание в растворителе определяли в соответствии с требованиями ASTM D 471-98 после погружения в CM85 (легковоспламеняющаяся жидкость Fuel K; 85% метанола, 7,5% изо-октана; 7,5% толуола об/об) и метанол при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 70 часов или 168 часов. Константу проницаемости для ЛВЖ определяли следующим способом. Из поствулканизационного листа (вулканизация под давлением: 10 минут при 177°C , пост-вулканизационная обработка: 16 часов при 230°C) вырезали на диск диаметром 7,72 см и использовали для тестирования проницаемости. Константы проницаемости получали с помощью процедуры, описанной в ASTM D 814-95 (в редакции 2000 г.) со следующими изменениями или характеристиками: Стекланный сосуд из ASTM D 814 помещали в стакан для определения проницаемости Thwing-Albert Vaporometer Permeability Cup как описано в ASTM E 96-00; используемые уплотнения изготовлены из эластомера динеон (Dyneon FE-5840Q) (твердость по Shore A hardness составила около 60) вместо неопренового каучука и размещали на верхней и нижней частях тестируемого образца; круглый диск сетчатого экрана использовали на верхней части уплотнителя, чтобы предотвратить деформацию тестируемого образца в ходе тестирования; в качестве тестируемой жидкости использовали 100 мл растворителя CE 10 (10% этанол, 45% изо-октан; 45% толуол); температура тестирования составила 40°C . Константу проницаемости ($\text{г}\cdot\text{мм}/\text{м}^2\cdot\text{день}$) рассчитывали путем измерения потери веса в течение 30-дневного периода с помощью Mettler AT 400 с точностью 0,1 мг. Наклон линии, полученной способом наименьших квадратов, отражающей потерю веса (в граммах) против времени (в днях) после деления на площадь тестируемого образца и умноженного на его толщину.

Вязкость при растворении в разбавленных растворах полимера определяли на 0,2% растворе полимера в метилэтилкетоне (MEK) при 35°C в соответствии с DIN 53726. Для проведения измерений использовали вискозиметр Cannon-Fenske, Routine-Viskosimeter (Fa. Schott, г.Майнц, Германия), соответствующий требованиям ISO/D/S 3105 и ASTM D2515.

В следующих примерах, составы композиций приведены в количестве частей на 100 частей каучука. Вулканизирующие вещества и другие добавки представлены как части на сто частей каучука (phr). Там, где количество каучука было ограничено и использовалась партия меньшего размера, указывается количество использованного каучука, но формула приведена в пересчете на 100 частей для облегчения сравнения. Процентные величины являются массовыми, если не указывается иное.

Пример 1

В полимеризационный котел общим объемом 47,5 л, оборудованный системой лопастного перемешивания, загружали 29,0 л деионизованной воды и нагревали до 70°C . Систему перемешивания устанавливали на 240 об/мин и затем в бескислородный котел загружали 11 г диметилового эфира, 40 г мономера MV31, 428 г перфторметилового эфира (PMVE) до 3,7 бар абс., 256 г винилиден-фторида (VDF) до 8,9 бар абс. и 161 г тетрафторэтилена (TFE) до 11,0 бар абсолютного реакционного давления.

Полимеризацию инициировали добавлением 130 г 30% раствора APS (пероксодисульфат аммония). После начала реакции реакционное давление поддерживали на уровне 11,0 бар абс. путем подачи TFE, PMVE и VDF в газовую фазу, сохраняя соотношение PMVE (кг) TFE (кг) на уровне 1,07 и VDF (кг) TFE (кг) на уровне 1,68. Кроме того, температуру поддерживали на уровне 70°C . Дополнительно подавали смесь, содержащую 1985 г MV31 и 209 г бромтетрафторбутена (BTfB) в виде горячего аэрозоля до тех, пор пока не будет загружено 3040 г TFE. После того, как подача смеси

MV31/BTFB была завершена, скорость перемешивания снижали до 145 об/мин. После того, как через 335 минут подача 3380 г TFE была закончена, клапаны подачи мономеров были закрыты, и композиция мономеров в свободном пространстве котла реагировала с понижением давления до 5,5 бар в течение 10 мин. Полученная полимерная дисперсная

система содержала твердых веществ 34,9%, диаметр частиц латекса составил 400 нм согласно результатам измерения способом динамического светорассеяния. 1000 мл этой полимерной дисперсной системы осаждали путем капельного добавления к водному раствору $MgCl_2$ при перемешивании, после чего ее обезвоживали и промывали три раза деионизованной водой (60-70°C). Полимер сушили в течение ночи при 130°C в сушильном шкафу с циркуляцией воздуха. Полимер показывает отсутствие различимой температуры плавления и температуру стеклования, равную - 30,6°C (величина средней точки). Величина MFI (265/5) полимера составила 17,3', а вязкость раствора - 63 мл/г. Состав полимера оказался следующим: TFE 21 моль %, VDF 59 моль %, PMVE 15 моль %, MV31 4.3 моль % и BTFE 0.7 моль %.

Полимер и ингредиенты, использованные в каждой композиции, измельчали на двухвальцевой мельнице стандартными способами. Соагент вулканизации триаллилизоцианурат (TAIC) (50% DLC, коммерческое название PerkalinkTM, 301-50 производства Akzo Nobel Chemicals of Arnherm, Нидерланды), 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексан (45% DLC, коммерческое название TrigonoxTM 101-45B производства Akzo Nobel Chemicals of Arnherm, Нидерланды), оксид цинка (коммерческое название Zinc Oxide Aktiv производства Bayer AG, Leverkusen, Германия), и MT N-990 (сажа, производства J.P. Huber Corp. of Borgen, Техас, США) объединяли с другими ингредиентами. Составы полученных каучуков представлены в таблице 1.

Реологические показатели при вулканизации образцов исследовали путем тестирования невулканизованных, композиционных смесей с помощью реометра Alpha Technology Moving Disk Rheometer (MDR) и процедуры, описанной в ASTM D 5289-95. Смесь показала хорошие вулканизационные свойства. Другие показатели, такие как предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве и остаточная деформация при сжатии, представлены в таблице 1. Кроме того, устойчивость к действию растворителей или увеличение объема (набухание) в CM85 при 23°C в течение 168 часов суммированы в таблице 1.

Пример 2

Перед проведением полимеризации 4550 г мономера MV31 эмульгировали 5350 мл деионизованной воды вместе с 23 г соли перфтороктаноата аммония (APFO). Для эмульгирования сначала использовали встряхиватель Ulfraturrah в течение 1 мин на скорости 24,000 об/мин, после чего проводили один прогон в гомогенизаторе Microfluidizer. Полученная пре-эмульсия была мутной на вид и стабильной, по меньшей мере, в течение 12 ч.

Полимеризационный котел, аналогичный тому, который описан в примере 1, снова заполняли 29,0 л деионизованной водой и нагревали до 70°C. Систему перемешивания устанавливали на 240 об/мин, затем в бескислородный котел загружали 5 г диметилового эфира, 60 г мономера MV31, 680 г перфторметилового эфира (PMVE) до 5,1 бар абс., 450 г винилиден-фторида (VDF) до 12,5 бар абс. и 310 г тетрафторэтилена (TFE) до 15,5 бар абсолютного реакционного давления. Перед инициацией полимеризации смешивали 2510 г PMVE с 210 г BTFB в цилиндре из нержавеющей стали. Затем иницировали полимеризацию добавлением 120 г 30% раствора APS (пероксодисульфата аммония). После начала реакции реакционное давление поддерживали на уровне 15,5 бар абс. путем подачи TFE, VDF, а также смеси PMVE и BTFE в газовую фазу, соблюдая соотношение TFE (кг)/VDF (кг) на уровне 0,53 и PMVE & BTFB (кг)/VDF (кг) - 0,52. Кроме того, температуру поддерживали на уровне 70°C. Преэмульгированный MV31 подавали в котел с коэффициентом подачи преэмульсия MV31 (кг)/VDF (кг) на уровне 0,66 до загрузки 4950 г VDF (95% от общего количества подаваемого мономера). После того, как было загружено 5208 г VDF - через 145 мин - клапаны подачи мономеров были закрыты. Полученная таким

образом полимерная дисперсная система содержала твердых веществ 34,7%, диаметр частиц латекса составил 237 нм согласно результатам измерения способом динамического светорассеяния.

Порцию этой полимерной дисперсной системы обрабатывали так же, как описано в предыдущем примере. Полимер показывает отсутствие различной температуры плавления и температуру стеклования, равную - 32,0°C (средняя точка). Величина MFI(265/5) полимера составила 2,4', а вязкость раствора - 81 мл/г; состав: TFE 20 моль %, VDF 59 моль %, PMVE 11 моль %, MV31 9,4 моль %, BTFB 0,6 моль %. Состав и ингредиенты полученного полимера представлены в таблице 1, а композицию тестировали как описано в примере 1.

Примеры 3 и 4

В примерах 3 и 4 фторполимер состава: TFE 27 моль %, VDF 56 моль %, PMVE 15 моль %, MV31 1,5 моль %, BTFB 0,5 моль %, - обрабатывали как описано в примере 1. У этого полимера $T_g = -26^\circ\text{C}$; а величина MFI (265/5) составила 11,4. Фторполимер в примере 4 состава TFE 19 моль %, VDF 62 моль %, PMVE 10 моль %, MV31 8,3 моль %, BTFB 0,7 моль % - обрабатывали согласно процедуре, описанной в примере 2.

У этого полимера $T_g = -33^\circ\text{C}$, Вязкость по Муни ML 1+10/121°C - 34, MFI (265/5 кг) - 26. Ингредиенты в составе этих полимеров представлены в таблице 1, а композиции тестировали как описано в примере 1.

Пример 5

В 4 л котел загружали 1600 г H_2O , 9 г оксалата аммония, 1,6 г щавелевой кислоты ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$); пре-эмульсию готовили из 500 г MV31 и 800 г H_2O и 30 г 30% раствора перфтороктаноата аммония (FX 1006, 3M Company, St. Paul, MN) с помощью Ultraturrax (24000 об/мин). Затем в котел загружали 90 г TFE, 110 VDF, 20 г PMVE и 3,0 г бромтрифторэтилена ("BTFE"). При 40°C и давлении 12 бар инициировали полимеризацию добавлением 20 мл 0,05% раствора KMnO_4 . Раствор KMnO_4 непрерывно добавляли в течение 2 часов (общий расход KMnO_4 - 0,041 г) и дополнительно - 200 г TFE, 260 г VDF, 50 г PMVE и 5 г BTFE. Содержание твердых веществ в полученном латексе составило 28%, полимер имел следующий состав: 28 моль % TFE, 54 моль % VDF, 3,6 моль % PMVE, 14 моль % MV31 и 0,4 моль % BTFE, Вязкость по Муни - ML 1+10/121°C=130, MF/21,6 кг/265°C=0,1 $T_g = -38^\circ\text{C}$. Этот полимер содержал ингредиенты, представленные в таблице 1, композицию тестировали как описано в примере 1.

Сравнительный пример 1

Фторполимер состава TFE 6,5 моль %, VDF 75 моль %, PMVE 18 моль % и 0,5 моль % BTFB получали в соответствии с процедурой, описанной в примере 1. Полимер содержал ингредиенты, представленные в таблице 1, а композицию тестировали как описано в примере 1.

Сравнительный пример 2

Пример 5 повторяли, но без добавления PMVE; полученный полимер имел состав 32 моль % TFE, 53 моль % VDF, 14,6 моль % MV31 и 0,4 моль % BTFE, величина T_g составила -37°C; дополнительно при анализе способом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) обнаружены несколько слабых пиков кристаллизации при 50°C - 80°C, что сделало полимер практически неприменимым для использования в качестве герметика.

Таблица 1

Свойства вулканизированных фторполимеров

5

	Прим.1	Прим.2	Сравн. 1	Прим.3	Прим.4	Прим.5	Прим.6
Формула композиции (на 100 частей смеси – phr)							
Прим. 1	100						
Прим. 2		100					
Сравн. 1			100				
Прим. 3				100			
Прим. 4					100		
Прим. 6						100	
Прим. 5							100
MTN-990	35,0	35,0	35,0	35,0	35	30	35
ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,5	4,0
Perkalink™ 301-50	4,0	4,0	3,5	4,0	4,0	3,5	4,0
Trigopox™ 101-45B	2,0	2,0	2,5	2,0	2,0	2,5	2,0

10

15

20

25

30

35

40

45

MDR при 180°C, угол 0,5°, 100 в мин., 12 минут							
ML (dN-м)	1,7	2,5		1,9	1,5	2,6	5,0
MH (dN-м)	11,0	13,7		11,5	9,8	11,6	19,9
MH-ML (dN-м)	9,3	11,2		9,7	8,5	9,0	14,9
TS 2, мин.	0,6	0,6		0,7	0,8	0,5	0,5
t'50, мин.	0,9	1,0		1,0	1,2	0,7	0,7
t'90, rain	3,6	4,3		3,3	4,7	1,7	2,1
Время вулк. под давл., 7мин. 177°C, время поствулк. - 16 ч., 230°C							
Твердость Shore A2	67	68	72	71	66	60	75
100% модуль (МПа)	3,0	4,0	6,0	3,3	2,7	2,6	9,0
Прочность (Мра)	11,6	12,5	11,7	11,0	9,8	13,3	15,4
Удлинение (%)	260	230	275	340	280	280	140
Остаточная деформация при сжатии, Способ В (%)							
	35	36	30	32	45	25	18
Увеличение объема (набух.), 168 ч., 23°C в CM85 (%)							
	16	15	110	14	25	12	8

50

Пример 6

В 4 л котел загружали 800 г H₂O, преэмульсию из 600 г MV31 в 1800 г H₂O и 30 г FX 1006, 50 г TFE, 95 г VDF, 10 г PMVE и 1,5 г VTFE нагревали до 40°C. Полимеризацию инициировали добавлением 20 мл 0,05% раствора KMnO₄. В течение 60 мин при 40°C, давлении 12 бар добавляли 80 г TFE, 160 г VDF, 20 г PMVE и 2,5 г VTFE; общий расход

КМnO₄: 0,043 г. Содержание твердых веществ в полученном латексе составило 20%, размер частиц - 170 нм. Состав полученного полимера: 18 моль % TFE, 55% моль % VDF, 24 моль % MV31, 2,5 моль % PMVE и 0,3 моль % VTFE; вязкость по Муни - 110, MFI - 21,6 г/265°C = 10; T_g - 42°C. Полимер содержал ингредиенты, представленные в таблице 1,

5 композицию тестировали как описано в примере 1.

Пример 7

В 4 л котел загружали 1400 г H₂O, преэмульсию из 170 г MV31 в 400 г H₂O и 15 г FX 1006, 40 г TFE, 80 г VDF, 6 г PMVE и 1,5 г VTFE. Полимеризацию инициировали добавлением 20 мл 0,05% раствора КМnO₄. При 40°C и давлении 12 бар непрерывно добавляли 95 г TFE, 175 г VDF, 25 г PMVE, преэмульсию из 430 г MV31 в 800 г H₂O и 15 г FX 1006, и 3 г VTFE. Через 140 мин полимеризацию останавливали. Содержание твердых веществ в полученном латексе составило 20%, размер частиц - 200 нм. Состав полученного полимера был практически таким же, как в Примере 6, Вязкость по Муни - 110, MFI - 21,6 кг/265°C=7 г/10 мин; T_g=-42°C.

15 Пример 8

В Примере 8 фторполимер состава: TFE 20 моль %, VDF 59 моль %, PMVE 11 моль %, MV31 9,3 моль % и VTFB 0,7 моль % - готовили так, как описано в Примере 2. У полученного полимера величина T_g=-32°C, вязкость по Муни -ML 1 + 10/121°C - 70 и показатель MFI(265/5) - 2,6. Фторполимер и ингредиенты, используемые в каждой композиции, измельчали на двухвальцовой мельнице стандартными способами. Соагент вулканизации триаллилизоцианурат (TAIC) (72% DLC, коммерческое название TAIC DLC-A производства компании Harwick, Akron, Огайо, США), 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексан (коммерческое название Varox DBPH-50 производства R.T.Vanderbilt, Norwalk, CT, США), оксид цинка (коммерческое название UPS-1 производства Zinc Corporation of America, Monaca, PA, США) и сажу (коммерческое название Thermax MT, ASTM N990 производства Cancarb Limited, Medicine Hat, Alberta, Канада) объединяли с другими ингредиентами. Составы полученных композиций суммированы в таблице 2.

Реологические показатели при вулканизации образцов исследовали путем тестирования невулканизованных, композиционных смесей с помощью реометра Alpha Technology Moving Disk Rheometer (MDR) и процедуры, описанной в ASTM D 5289-95. Смесь показала хорошие вулканизационные свойства. Другие показатели, такие как предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве и остаточная деформация при сжатии, представлены в таблице 2. Кроме того, показатели устойчивости к действию растворителей или увеличение объема (набухание) в CM85 и метаноле при 23°C в течение 70 и 168 часов и константы проницаемости для CE10 (10% этанол, 45% изо-октан; 45% толуол) при 40°C суммированы в таблице 2.

Сравнительный пример 3

В сравнительном примере 3 использовали полученный при пероксидной вулканизации фторсодержащий полимер (коммерческое название Viton® GLT301 производства DuPont Dow Elastomers LLC, Wilmington, DE, США), который является терполимером. Этот полимер имел следующий состав: TFE 5 моль %, VDF 77 моль % и PMVE 18 моль % по данным ЯМР, и величину T_g -30,4°C. Вязкость по Муни - ML 1+10/121°C составила 32. Фторполимерную смесь готовили и тестировали как описано в Примере 8. Составы композиций и их свойства суммированы в таблице 2.

Таблица 2		
	Прим. 8	Сотр. 3
Состав композиции (phr)		
Прим. 8	100	
Сравн. 3 (Viton® GLT305)		100
N-990	30	30
ZnO	3	3
TAIC (72% DLC)	3,5	3,5
Varox DBPH-50	2,5	2,5

5

10

15

20

MDR при 177°C, угол 0,5°, 100 срт, 12 минут			
ML (dN-м)	0,6	1,1	
MH (dN-м)	11,9	19,5	
MH-ML (dN-м)	11,3	18,4	
TS 2, мин	0,7	0,4	
t'50, мин	1,1	0,6	
t'90, мин	4,5	2,2	
Время вулканизации под давлением - 10 мин 177°C, Время поствулканиз. - 16 ч, 230°C			
Твердость Shore A2	63	70	
100% модуль (МПа)	2,9	5,8	
Прочность на разрыв (МПа)	14,8	22,9	
Удлинение при растяжении (%)	246	213	
Остаточная деформация при сжатии, способ В (%)	29	35	
Устойчивость к действию растворителей (увеличение объема при 23°C, %)			
Растворитель	время		
CMS5 (Fuel K) метанол/изо-октан/толуол = 85/7,5/7,5 об.%)	70	1	106
	168	15	104
100% метанол	70	9	105
	168	11	112
TR10 (°C)	-32	-29	
Константа проницаемости, CE10 при 40°C (г-мм/м ² -день)	63	68	

Формула изобретения

1. Фторполимер, подходящий для получения фторэластомера, причем указанный фторполимер состоит из повторяющихся блоков, полученных из:

- (а) от 11 до 40 мол.% тетрафторэтилена;
- (б) от 40 до 64 мол.% винилиден-фторида;
- (с) от 1 до 30 мол.% перфторированного винилового эфира с формулой $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$; и
- (д) от 1 до 20 мол.% перфторметил винилового эфира.

2. Фторполимер по п.1, отличающийся тем, что фторполимер отверждается с добавлением к нему вулканизирующих веществ.

3. Фторполимер по п.1 или 2, отличающийся тем, что компоненты (с) и (д) в сумме составляют, по меньшей мере, 13 мол.%.

4. Фторполимер по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержание (с) от 7 до 30 мол.%, а (д) от 1 до 15 мол.%.

5. Фторполимер по п.4, отличающийся тем, что указанное фторированное поверхностно-активное вещество включает нетелогенные фторсодержащие эмульгаторы.

6. Фторполимер по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержание (с) от 1 до 7 мол.%, и (д) от 10 до 20 мол.%.

7. Фторполимер по п.1 или 2, отличающийся тем, что указанный фторполимер имеет бимодальный или мультимодальный молекулярный вес.

8. Фторполимер по п.1, отличающийся тем, что дополнительно содержит сайт сшивки, причем упомянутый сайт сшивки получен из 1-бром-2,2-дифторэтилена ($CF_2=CHBr$, BDFE), 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутена-1 ($CH_2=CHCF_2CF_2Br$, BTFB), бромтрифторэтилена ($CF_2=CFBr$, BTFE), 4-йодо-3,3,4,4-тетрафторбутена-1 ($CH_2=CHCF_2CF_2I$, ITFB), перфтор (2-бромэтилвинилового эфира) ($CF_2=CFOCF_2CF_2Br$, BEVE), перфтор (3-йодопропилвинилового эфира) ($CF_2=CFO(CF_2)_3I$), или комбинаций вышеперечисленных веществ.

9. Фторполимер по п.1, отличающийся тем, что дополнительно содержит функциональные концевые группы, причем функциональные концевые группы получены из одного или нескольких атомов брома или йода, с формулой:

R_fBr_x и R_fI_x (формула А) в котором R_f - X-валентный фторсодержащий алкильный

радикал C_1-C_{12} , факультативно, содержащий атомы хлора, тогда как X-1 или 2, или

RBr_nI_m (формула В) где R представляет собой фторсодержащий углеводород, хлорфтор-углеводород или углеводород, а каждая из величин n и m - 0, 1 или 2, или комбинации вышеперечисленных веществ.

5 10. Фторполимер по п.2, отличающийся тем, что указанный фторэластомер имеет величину T_g около $-25^{\circ}C$ или ниже.

11. Фторполимер по п.2, отличающийся тем, что имеет величину набухания в растворителе в соответствии с требованиями ASTM D471-98 в FUEL K (CM85) - около 60% или менее.

10 12. Фторполимер по п.1, отличающийся тем, что указанный фторполимер является оболочковым материалом.

15

20

25

30

35

40

45

50