



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21), (22) Заявка: 2001121682/04, 03.11.2000
(24) Дата начала действия патента: 03.11.2000
(30) Приоритет: 03.11.1999 (пп.1-3) US 60/163,229
(43) Дата публикации заявки: 20.06.2003
(45) Опубликовано: 20.07.2005 Бюл. № 20
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 9838242 A, 03.09.1998. US 5093427 A, 03.03.1992. RU 2139890 C1, 20.10.1999.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 03.08.2001
(86) Заявка РСТ:
US 00/30449 (03.11.2000)
(87) Публикация РСТ:
WO 01/32726 (10.05.2001)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

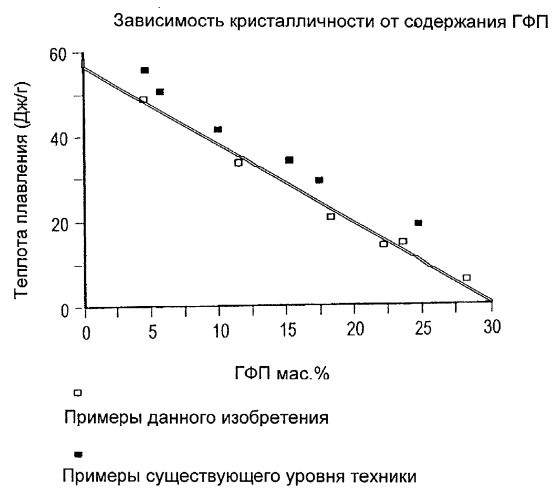
- (72) Автор(ы):
АМИН-САНАЙЕЙ Рамин (US),
ДУРАЛИ Мехди (US)
(73) Патентообладатель(ли):
АТОФИНА КЕМИКАЛЗ, ИНК. (US)

(54) СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА С НИЗКОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сополимеру винилиденфторида и гексафторпропилена, содержащему от примерно 1 до примерно 66 массовых процентов гексафторпропилена и имеющему низкую кристалличность от примерно 0 до 25,7 Дж/г. Когда сополимер содержит от 1 до 30 массовых % гексафторпропилена, он имеет точку плавления ДСК, определенную уравнением: $\text{Темп. плавления (}^{\circ}\text{C)} = 162,16 - 3,192 (\text{ГФП мас.}\%)$. Указанный сополимер имеет эндотерму плавления, определенную уравнением: $\Delta H = 56,49 - 1,854 (\text{ГФП мас.}\%)$, когда содержит от 1 до 28,5 массовых %

гексафторпропилена. Сополимер имеет эндотерму плавления, определенную уравнением: $\Delta H = 54,81 - 1,53 (\text{ГФП мас.}\%)$, когда сополимер содержит от более чем 28,5 до менее чем 36 массовых % гексафторпропилена. Сополимер имеет ΔH плавления около нуля, когда сополимер содержит от 36 до 66 массовых % гексафторпропилена. Изобретение позволяет получить сополимер, имеющий отличную гибкость, низкотемпературную обрабатываемость, высокую прозрачность, стабильность растворов и способность образовывать пленки из водных дисперсий при комнатной температуре. 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 ил.



ФИГ. 1

RU 2 2 5 6 6 9 C 2

RU 2 2 5 6 6 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2001121682/04, 03.11.2000

(24) Effective date for property rights: 03.11.2000

(30) Priority: 03.11.1999 (cl.1-3) US 60/163,229

(43) Application published: 20.06.2003

(45) Date of publication: 20.07.2005 Bull. 20

(85) Commencement of national phase: 03.08.2001

(86) PCT application:
US 00/30449 (03.11.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/32726 (10.05.2001)

Mail address:

129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
ООО "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

AMIN-SANAJEJ Ramin (US),
DURALI Mekhdi (US)

(73) Proprietor(s):

ATOFINA KEMIKALZ, INK. (US)

(54) LOW-CRYSTALLINITY VINYLIDENE DIFLUORIDE/HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: vinylidene

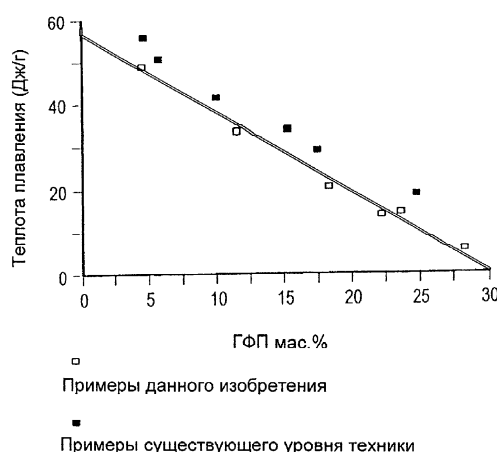
difluoride/hexafluoropropylene copolymer contains from about 1 to about 66 wt % of hexafluoropropylene and has crystallinity about from 0 to 25.7 J/g. When copolymer contains 1-30% hexafluoropropylene, its melting point is determined by equation: melting point = 162.16-3.192[hexafluoropropylene, wt %]. Copolymer is characterized by melting endotherm determined by equation: $\Delta H = 54.81-1.53[\text{hexafluoropropylene, wt \%}]$ when it contains from higher than 28.5% to below 36% hexafluoropropylene. Its melting ΔH value is near zero when copolymer contains 36-66% hexafluoropropylene.

EFFECT: enabled preparation of copolymer showing excellent suppleness, low-temperature workability, stability of solutions, and ability to form films from aqueous dispersions at ambient

temperature.

3 cl, 3 dwg, 2 tbl, 21 ex

Зависимость кристалличности от содержания ГФП



ФИГ. 1

Данная заявка имеет дату приоритета предварительной заявки 60/163229, поданной 3 ноября 1999.

Предпосылки изобретения

Данное изобретение относится к композициям, классифицированным в области химии как фторполимеры, в частности к сополимерам винилиденфторида (ВДФ) и гексафторпропилена (ГФП) и, в частности, к таким сополимерам, имеющим очень низкую кристалличность или некристаллическим, и к способам их получения и применения. Указанные сополимеры при всех уровнях содержания ГФП остаются высокогибкими, термопластичными сополимерами, которые проявляют низкую липкость даже при высоких уровнях ГФП.

Фторполимеры и сополимеры ВДФ, совместно основанные на ВДФ полимеры, в которых доля ВДФ больше, чем общий молекулярный процент сомономеров, хорошо известны и широко распространены. Среди различных фторполимеров, основанных на тетрафторэтилене, хлортрифторэтилене и других специальных фторсодержащих мономерах, ВДФ-полимеры являются уникальными, открывающими широчайшие возможные ряды выбора технологии для получения изделий, имеющих ценные отличительные свойства, связанные с улучшенной химической устойчивостью и поверхностными свойствами, связанными с высокой концентрацией связей углерод-фтор. Так, среди широкого спектра фторполимеров ВДФ-полимеры могут быть расплавлены в обычном технологическом оборудовании для термопластичных смол для экструзии или формования или комбинаций, таких, как покрытие пленкой экструзией с раздувом и формование в емкости.

Такая универсальность в выборе технологий относится к линейной структуре полимерной цепи и присутствию высокополярных CF_2 -групп, чередующихся вдоль ВДФ-полимера. Микроструктура полимерной цепи и морфология указанных полимеров отражает эти два фактора во многих интересных направлениях, как описано в *Polymeric Materials Encyclopedia*, 1996, Vol II, CRC Press; *Vinylidene Fluoride-Based Thermoplastics (Overview and Commercial Aspects)*, J.S.Humphrey, pp.8585 to 8588; *Vinylidene Fluoride-Based Thermoplastics (applications)*, J.S.Humphrey and E.J.Bartoszek, pp. 8588-8591; *Vinylidene Fluoride-Based Thermoplastics (Blends with Other Polymers)*, J.S.Humphrey and X. Drujon, pp. 8591-8593; *Vinylidene Fluoride-Based Thermoplastics (Homopolymerization and Copolymerization)*, J.S. Humphrey and Drujon, pp.8593-8596.

Баланс между аморфной и кристаллической зонами, природа и плотность кристаллических зон и промежуточная фаза между этими зонами существенно влияют на механические свойства и, следовательно, на конечные применения композиций данных смол.

С одной стороны, имеются целиком аморфные термопластичные полимеры и, с другой стороны, высоkokристаллические полимеры. Микроструктура полимерной цепи определяет гибкость (или, напротив, жесткость) при данной температуре. Такое механическое свойство определяется типом и количеством кристаллической фазы (если она вообще имеется) и динамикой молекулярного движения вдоль цепи, такой, которая наблюдается при температуре полимера, подвергнутого изменению второго порядка в соответствии с приложенным напряжением, так называемой температуре стеклования (T_g). Выше T_g полимерная цепь имеет молекулярные движения, которые свободны от вращения, напряжения и т.д. и при этом поглощает вводимую энергию. Ниже T_g молекулярные движения являются застывшими, и напряжения могут привести к хрупкому излому или стеклоподобному поведению.

Настоящее изобретение касается больше морфологии и отношения кристаллический/аморфный ВДФ-полимера и конечного применения. Поэтому важно понять предпосылку данного изобретения в контексте изучения, как содержание кристаллического и аморфного подходит к ряду полимеров, которые классифицированы как термопластичные, термопластичные модифицированные эластомером, или эластомерные смолы. В данном конкретном изобретении ключевой признак относится к высоко гибким

смолам, относящимся к двум последним категориям. Данное изобретение предусматривает получение различных ВДФ-ГФП-смол, которые четко отличаются от существующего уровня техники в отношении низкого уровня кристалличности по сравнению со смолами с номинальным отношением мономеров в композиции, полученным по стандартным технологиям. Так, данное изобретение относится к новым фтор-термопластикам, имеющим уникальное сочетание свойств, включая отличную гибкость, низкотемпературную обрабатываемость, высокую прозрачность, стабильность растворов и способность образовывать пленки из водных дисперсий при комнатной температуре.

Существующий уровень техники

В патенте U.S. 3051677 описаны периодический эмульсионный и непрерывный эмульсионный способы сополимеризации винилиденфторида и гексафторпропилена (ГФП) в интервале от 30 до 70 массовых процентов гексафторпропиленового мономера и от 70 до 30 массовых процентов винилиденфторида. Сополимеры, описанные в этой ссылке, имеют относительно высокую кристалличность, что подтверждается свойствами, описанными в документе для продуктов примеров. Аналогичные материалы из периодического способа описаны Moggi и др. в Polymer Bulletin, том 7, стр.115-122 (1982).

В патенте U.S. 3178399 описаны периодический и полунепрерывный эмульсионные способы получения ГФП-ВДФ-сополимеров, содержащих между 85 и 99 молярными процентами ВДФ и 1 и 15 молярными процентами ГФП (приблизительно от 2 до 30 массовых процентов ГФП и от 70 до 98 массовых процентов ВДФ). Вновь полученные сополимеры имеют относительно высокую внутреннюю кристалличность и этот факт доказан физическими данными, приведенными для указанных сополимеров в примерах. Данный патент раскрывает, что обратимое удлинение при растяжении X повышалось по мере уменьшения пропорции ГФП в сополимере. Это означает, что кристалличность повышается по мере уменьшения содержания ГФП.

В патенте U.S. 5093427 описаны сополимеры ГФП и ВДФ с другими особыми свойствами плавления кристаллов, содержащие от примерно 1 до 20 массовых процентов ГФП, полученные описанным методом синтеза полимер, содержащий значительные количества гомополимера, и другие порции сополимера, имеющие высокую долю ГФП в полученном сополимере. Таким образом, композиции описанных сополимеров, описанные в указанной ссылке, заметно отличаются от сополимеров, наблюдаемых в данном изобретении.

В индонезийской патентной заявке W-980105, опубликованной 11/26/98 за номером 020.295A, эквивалентной патенту WO 98/38242 и патентной заявке U.S. 09/031014, содержание которой включено в CIP-заявку 09/641015, предложен эмульсионный способ получения сополимеров ГФП-ВДФ, имеющих высокое гомогенное распределение сомономеров в независимых пунктах и которые от цепи к цепи имеют повышенную экстрактивность и улучшенную прозрачность по сравнению с сополимерами ГФП-ВДФ, полученными по способам предшествующих ссылок. Эти материалы отличаются от сополимеров данного изобретения, поскольку продукты указанной патентной заявки ограничены низкими процентами содержания ГФП, свойства растворимости и устойчивости растворов так же, как и пониженная температура плавления, являются отличительными чертами гомогенного распределения сомономеров и не обсуждены кристалличность или недостаток ее у описанных полимеров, причем даны независимо от того, могут ли они быть отнесены к любым свойствам, наблюдавшимся у таких полимеров.

В книге Polymer, том 27, с.905 (1986) и том 28, с.224 (1987) Moggi и др. сообщены синтез сополимеров ГФП-ВДФ и изучение различных физических свойств и как эти свойства могут коррелироваться с различными внутренними структурными характеристиками, такими как кристалличность, последовательность мономеров в отдельной молекуле и подобными. Ограниченная информация по синтезу показывает, что полимеры были получены аналогично согласно с предыдущей ссылкой, за исключением патентной заявки U.S. 09/031014, и ограниченные приведенные физические данные не противоречат такой интерпретации, и что описанные полимеры имели высокую степень кристалличности.

Хотя на современном уровне техники было установлено, что кристалличность понижается введением в сополимер более высоких количеств ГФП, на современном уровне техники нет предложений как получить низкую кристалличность, как это достигнуто в данном изобретении при любой данной номинальной пропорции ГФП. Так, сополимеры, предложенные здесь, имеют заметно более низкую кристалличность при любом данном уровне ГФП, чем сополимеры с тем же номинальным содержанием ГФП, полученным в соответствии со способами, возможными согласно любой из приведенных выше ссылок.

Краткое описание изобретения

Данное изобретение в первом воплощении относится к сополимеру винилиденфторида и гексафторпропилена, содержащему от примерно 1 до примерно 66 массовых процентов гексафторпропилена и имеющему низкую кристалличность.

В случае сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена, содержащего от примерно 1 до примерно 66 массовых процентов гексафторпропилена и имеющего низкую кристалличность, понимают, что такие сополимеры имеют заметно более низкую кристалличность, чем сополимеры, полученные согласно ссылкам на существующий уровень техники, которые дают существенные детали воспроизводимого синтеза описанных там материалов. Так, сополимеры, содержащие 36% по весу или более ГФП, имеют теплоту плавления, вычисленную на основании эндотермов, определенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) scan (описана ниже), около 0 Дж/г и для сополимеров, содержащих менее 36 мас.% ГФП, эндотерма, определенная ДСК scan, как описано ниже, по меньшей мере на 1,5 Дж/г меньше, чем эндотерма, определенная для сополимеров, по существу ($\pm 1,00$ мас.%) аналогичных по содержанию ГФП сополимерам, полученным согласно существующему уровню техники, как указано выше. Так, сополимеры, содержащие от 0 до 28,5 мас.% ГФП, имеют эндотерму плавления, определенную уравнением:

$$\Delta H = 56,49 - 1,854 (\text{ГФП мас.}\%)$$

и сополимеры, содержащие от более чем 28,5 до менее чем 36 мас.% ГФП, имеют эндотерму плавления, определенную уравнением:

$$\Delta H = 54,81 - 1,53 (\text{ГФП мас.}\%).$$

Кроме того, сополимеры, содержащие от более чем 0 до 30 мас.% ГФП, также имеют более низкую температуру плавления ДСК при данном содержании ГФП, чем любые сополимеры с тем же содержанием ГФП, описанные в любой из процитированных выше ссылок, и температура плавления сополимера, содержащего, в частности, от более 0 до 30 мас.% ГФП, определяется уравнением:

$$\text{Темп. плавления (}^\circ\text{C)} = 162,16 - 3,192 (\text{ГФП мас.}\%).$$

Сополимеры, содержащие более 30 мас.% ГФП, полученные согласно ранее описанным способам современного уровня техники, как проиллюстрировано в примерах ниже, все проявляют экзотермы в их ДСК scans по способу, как описано ниже, значительно больше, чем 0 Дж/г. Те, которые содержат меньше 30 мас.% ГФП, все имеют более высокую кристалличность, как определено при более высокой ΔH плавления, определенной ДСК, чем таковая данного изобретения.

Измерение ДСК scan содержания кристаллов осуществляют согласно стандарту ASTM D 451-97, используя аппарат Perkin Elmer 7 DSC, снабженный теплообменником II.

Инструмент снабжен сухим резервуаром с N_2 , продуваемым через сухой резервуар. Использовали образцы от 9 до 10 г, которые вносили в алюминиевые лотки.

Для образцов с низкой степенью кристалличности проведение ДСК начинали при -50°C со скоростью 10°C/мин до 180°C .

Для образцов с содержанием ГФП менее 30 мас.% и, таким образом, с более высокой степенью кристалличности, проведение ДСК осуществляли в трехстадийном цикле. Цикл начинали при -50°C с последующим доведением со скоростью 10°C/мин до 180°C и 10-минутной выдержкой. Образец затем охлаждали со скоростью 10°C/мин до -50°C и снова нагревали со скоростью 10°C/мин до 180°C .

По сравнению с другими ранее известными сополимерами УГ2/ГФП, полученными согласно вышепротитированным ссылкам, пониженное содержание кристаллов VF2/ГФП при данном уровне ГФП дает уникальное сочетание свойств, предоставляющее следующие преимущества:

- 5 (i) пониженная липкость: позволяет облегчить обращение и улучшить рабочие характеристики;
- (ii) улучшенная способность к смешиванию с другими полимерами, в частности с различными сложными эфирами полиакрилатов и полиметакрилатов;
- (iii) более низкая температура плавления: позволяет облегчить проведение обычных
- 10 процессов формования;
- (iv) более высокое удлинение при пределе текучести: позволяет улучшить характеристики;
- (v) более низкое напряжение пластического течения: позволяет облегчить способ и производство, соответствующие более низкому модулю;
- 15 (vi) усиленная способность смешиваться: более низкая кристалличность: позволяют более однородное смешивание с другими полимерами вследствие уменьшения размера и объема фракции тяжелых доменов;
- (vii) более прозрачный раствор/свободный от мутности раствор: уменьшение размера и объема фракции тяжелых доменов, вызванное уменьшенной кристалличностью,
- 20 результаты в усилении сольватирования полимерной цепи, которое, следовательно, замедляет желирование полимерного раствора;
- (viii) улучшенная оптическая прозрачность полимерной пленки и пластинчатых слоев;
- (ix) улучшенные эластомерные свойства;
- (x) продленная стабильность раствора при хранении: лучшая растворимость приводит к
- 25 уменьшению кристаллических доменов, в результате повышается сольватация полимерной цепи, которая, следовательно, замедляет желирование раствора.

Неожиданно было обнаружено, что с понижением кристалличности сополимеров ГФП их Tg повышается, и еще более неожиданно было обнаружено, что если смешать с акриловыми полимерами сополимеры данного изобретения, Tg смеси существенно

30 возрастает. Это весьма неожиданно, потому что обычно смесь полимеров показывает более низкую Tg, чем чистый полимер.

Например, два сополимера данного изобретения были смешаны в равных долях по весу с тремя различными полиакрилатными сложными эфирами, и значение Tg для каждой смеси определяли и сравнивали со значением Tg для идентично пропорциональной смеси

35 стандартного продажного сополимера ВДФ/ГФП, который имел Δ H плавления 37,2 (KYNAR® flex 2750, доступный из ATOFINA Chemicals, Inc., Philadelphia/ PA, который содержит около 151,5 мас.% ГФП). Все три сополимера имели Tg около $-25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Сополимер образца 1 (образец 1) данного изобретения содержал около 161,5 мас.% ГФП и имел Δ H плавления 30,4, тогда как сополимер образца 2 (образец 2) данного

40 изобретения содержал около 14,1 мас.% ГФП и имел Δ H плавления 26,7.

Смесь 50 мас.% полиметилметакрилата с KYNAR Flex имела, как и ожидалось, Tg $24,2^\circ \text{C}$, тогда как аналогичная смесь с образцом 1 имела Tg $34,3^\circ \text{C}$ и аналогичная смесь с образцом 2 имела Tg $40,8^\circ \text{C}$. Смесь 50 мас.% полиэтилметакрилата с KYNAR Flex имела,

45 как и ожидалось, Tg $17,8^\circ \text{C}$, тогда как аналогичная смесь с образцом 1 имела Tg $26,3^\circ \text{C}$, и аналогичная смесь с образцом 2 имела Tg 30°C . Смесь 50 мас.% полибутилметакрилата с KYNAE Flex имела, как и ожидалось, Tg $11,7^\circ \text{C}$, тогда как аналогичная смесь с образцом 1 имела Tg $18,6^\circ \text{C}$, и аналогичная смесь с образцом 2 имела Tg $23,1^\circ \text{C}$.

Содержание ГФП альтернативно определяли способом ^{19}F ЯМР, используя следующие

50 методики.

При подготовке для ЯМР-анализа образцы сополимера ВДФ/ГФП растворяли в ЯМР-трубке 5 мм в диаметре. Образцы с менее чем 10 мас.% ГФП растворяли в DMSO-d6 (DMSO-d6) при 80°C , тогда как образцы с более чем 10 мас.% ГФП растворяли в ацетоне-

d6 при 50° С. Количество сополимера, от 2 до 4 мг, помещали в трубку и добавляли достаточное количество растворителя, чтобы наполнить трубку до 5,5 см (около 0,75 мл растворителя). Для доведения образца до нужной температуры использовали нагревательный блок. Образцы нагревали по меньшей мере в течение одного часа до тех пор, пока твердое вещество не растворилось и не присутствовал гель, но в случае ДМСО-d6 (DMSO-d6) не более 8 часов, чтобы предотвратить разложение. Трубки переворачивали, чтобы проверить на гель.

Спектры получали на спектрометре либо Bruker DMX/ либо Varian Mercury 300, работая при 80° С в случае растворителя ДМСО-d6 (DMSO-d6) или при 50° С в случае растворителя ацетона-d6. Специфические параметры приборов были следующими:

Частота ¹⁹ F	Bruker DMX	Varian Mercury 300
Ширина импульса	281,9 МГц	282,3 МГц
Задержка рецикла	45° при 2,5 мкс	-30° С при 2, 5 мкс
Линейное предсказание	5 с	5 с
	Не требовалось*	Первые 12 точек предсказывали в обратном порядке, используя 1024 точки и 64 коэффициента**
Проба ¹ H развязка***	5 мм высота темп. H/F	5 мм Nalorac zspec
Ширина развертки	Да	Нет
Время обнаружения	125 кГц	100 кГц
	1,05 с	0,3 с

* на этом приборе не наблюдали фона фтора

** это может зависеть от прибора, в зависимости от жесткости фона

*** это развязка с обращенным входом на Bruker

Спектры анализировали соответственно распределениям сигнала, описанным Pianca и др., Polymer, том 28, 224-230 (февраль 1987). В качестве контроля точности результатов ЯМР интегралы CF3 и CF сравнили и увидели, что они находятся в отношении 3 к 1.

Описанная здесь синтетическая методика также дает способ получения высокотвердых мелких частиц латекса сополимера изобретения. Указанные высокотвердые мелкие частицы латекса из-за их низкой кристалличности обуславливают следующие полезные при применении свойства в добавление к указанным выше:

(i) низкая минимальная температура образования пленки (MFFT), что означает, что она способна образовывать непрерывную пленку при низких температурах, например при комнатной температуре, где субстрат может быть чувствительным к теплу.

(ii) более длительная стабильность латекса, дающая более длительную стабильность при хранении;

(iii) более высокая концентрация полимера в латексе, которая обеспечивает более низкую стоимость на единицу веса полимера при транспортировке и хранении, так же, как и лучшие характеристики образования пленки;

(iv) улучшенные оптические свойства: превосходящие известные на современном уровне техники в терминах прозрачности. Это важно во многих покрывных применениях для получения смолы, образующей прозрачную пленку.

Сополимеры, полученные согласно современному уровню техники, это такие, которые получены по способам, возможным по ссылкам, процитированным выше.

Ощутимыми воплощениями первого составного аспекта изобретения являются белые или светлоокрашенные твердые вещества, обладающие физическими и химическими характеристиками, имеющими тенденцию подтвердить определенную здесь молекулярную структуру.

Вышеупомянутые химические и физические характеристики, взятые вместе со способом синтеза и стандартными аналитическими методиками измерений, такими, как динамический гранулометрический анализ, инфракрасная и ядерная магнитно-резонансная спектроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия, далее безусловно подтверждают вышеизложенную структуру первого составного аспекта изобретения.

Ощутимыми воплощениями первого составного аспекта изобретения обладают свойственные используемым применениям характеристики, пригодные для образования высококачественных покрытий, пленок и пен в качестве герметиков, для применения в волоконной оптике и в качестве термопластичных полимеров, обладающих УФ- и химической стойкостью, будучи изготовлены в виде отформованных предметов, включая проволоку и изоляцию кабелей, трубопроводы и другие экструдированные или отформованные предметы.

Специальная ссылка сделана на воплощение первого составного аспекта изобретения, где содержание остатков гексафторпропилена больше, чем 5 массовых %, предпочтительно больше, чем 10 массовых %, еще более предпочтительно больше, чем 15 массовых % и еще более предпочтительно больше, чем 30 массовых %.

Изобретение обеспечивает во втором составном аспекте изделие, имеющее по меньшей мере одну поверхность и покрытие, содержащее по меньшей мере одно воплощение первого составного аспекта изобретения, на указанной поверхности.

Изобретение обеспечивает в третьем составном аспекте изобретения отформованное изделие, содержащее по меньшей мере одно воплощение первого составного аспекта изобретения.

Изобретение обеспечивает в четвертом составном аспекте воплощение первого составного аспекта изобретения, полученного по способу, далее указанному здесь.

20 Подробное описание

Метод осуществления и применения воплощений изобретения теперь проиллюстрирован ссылками на его специфические воплощения.

Сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена первого аспекта изобретения получают по способу эмульсионной полимеризации, но также могут быть использованы суспензионный и растворный способы. При способе эмульсионной полимеризации реактор загружают деионизированной водой, водорастворимым поверхностно-активным веществом, способным эмульгировать реакционную массу во время полимеризации, и реактор и его содержимое деоксигенируют при перемешивании. Реактор и содержимое нагревают до желаемой температуры и прибавляют винилиденфторид, гексафторпропилен и, возможно, агент переноса цепи для контроля молекулярной массы сополимера. Когда достигают желаемого давления, добавляют инициатор для начала и поддержания реакции. Для получения сополимеров ВДФ/ГФП данного изобретения начальная загрузка мономеров ВДФ и ГФП такова, что весовое отношение ГФП к ВДФ является точно первым соотношением, которое превышает от трех до пяти раз весовое соотношение ГФП к ВДФ, которое должно поддерживаться во время реакции. ГФП и ВДФ во время реакции поддерживают в такой пропорции, чтобы общее количество прибавленного ГФП во время всего хода реакции было приблизительно равным пропорциональному количеству ГФП, желательному в конечном сополимере. Таким образом, соотношения ВДФ/ГФП различны при начальной загрузке и при непрерывной подаче. В способе используют такие общие количества ВДФ и ГФП мономеров, что количество ГФП, введенного в конечный сополимер, составляет около 66 мас.% от общего веса мономеров.

Для определения точного первого соотношения для частной реакции с целью обеспечения оптимально низкой кристалличности при желаемом отношении ГФП при желаемых температуре и давлении реакции специалисты в данной области понимают, как действовать небольшому опытному производству, варьируя начальные концентрации ГФП в желаемых пределах для выбора верного точного соотношения, поддерживая другие условия реакции постоянными.

Реактор является реактором для полимеризации под давлением, предпочтительно горизонтальным полимеризационным реактором, снабженным мешалкой и средством для контроля за температурой. Температура полимеризации может варьироваться в зависимости от характеристик использованного инициатора, но обычно находится между 30 °C и 130 °C, и наиболее предпочтительно между 50 °C и 120 °C. Температура не ограничена указанными пределами и однако может быть выше или ниже, если применяют

высокотемпературный или низкотемпературный инициатор. Давление полимеризации обычно находится между 20 и 80 барами, но может быть выше, если оборудование позволяет операции при более высоком давлении. Наиболее предпочтительно давление между 40 и 60 барами.

5 Использованные при полимеризации поверхностно-активные вещества являются водорастворимыми, галогенированными поверхностно-активными веществами, особенно фторированными поверхностно-активными веществами, такими как аммониевые, замещенные аммониевые, четвертичные аммониевые или щелочно-металлические соли перфторированных или частично фторированных алкилкарбоксилатов, перфторированные
10 или частично фторированные сложные эфиры моноалкилфосфатов, перфторированные или частично фторированные карбоксилаты простых алкиловых эфиров или простых полиэфиров, перфторированные или частично фторированные алкилсульфонаты и перфторированные или частично фторированные алкилсульфаты. Характерными, но не ограничивающими примерами являются соли кислот, описанные в патенте U.S. №2559752,
15 формулы $X(CF_2)_nCOOM$, где X означает водород или фтор, M означает щелочной металл, ион аммония, замещенного аммония (например, алкиламин с от 1 до 4 атомов углерода) или четвертичного аммония, и n означает целое число от 6 до 20; эфиры серной кислоты с полифторалканами формулы $X(CF_2)_nCH_2OSO_3M$, где X и M как определены выше; и соли кислот формулы $CF_3(CF_2)_n(CX_2)_mSO_3M$, где X и M как определены выше; n означает
20 целое число от 3 до 7, и m означает целое число от 0 до 2, такие как перфтороктилсульфонат калия. Загрузка поверхностно-активного вещества составляет от 0,05% до 2% по весу от общего веса мономера, и наиболее предпочтительно загрузка поверхностно-активного вещества составляет от 0,1% до 1,0% по весу.

Может быть использован парафиновый антиобрастающий агент, хотя он не является
25 предпочтительным, и могут быть использованы любой длинноцепной насыщенный углеводородный воск или масло. Загрузка реактора парафином может быть от 0,01% до 0,3% по весу от общего веса использованного мономера.

После загрузки реактора деионизированной водой, поверхностно-активным веществом и, возможно, парафиновым антиобрастающим агентом реактор либо продувают азотом,
30 либо эвакуируют для удаления кислорода. Реактор доводят до нужной температуры и может быть, необязательно, добавлен агент переноса цепи. Затем в реактор подают под давлением смесь винилиденфторида и гексафторпропилена.

Агенты переноса цепи, которые могут быть использованы, хорошо известны в полимеризации фторированных мономеров. Спирты, эфиры угольной кислоты, кетоны,
35 эфиры карбоновых кислот и простые эфиры являются насыщенными кислородом соединениями, которые служат в качестве агентов переноса цепи. Характерными, но не ограничивающими примерами, являются изопропиловый спирт, как описано в патенте U.S. №4360652, ацетон, как описано в патенте U.S. №3857827, и этилацетат, как описано в опубликованной не прошедшей экспертизу заявке (Kokai) JP 58065711. Другими классами
40 соединений, которые служат агентами переноса цепи при полимеризации фторированных мономеров, являются галогеноуглероды и галогеноуглеводороды, такие, как хлор-углероды, хлоруглеводороды, хлорфторуглероды, и хлорфтор-углеводороды, все содержащие от 1 до 6 атомов углерода; характерными, но не ограничивающими примерами являются трихлорфторметан, как описано в патенте U.S. №4569978, и 1,1-дихлор-2,2,2-
45 трифторэтан. Агенты переноса цепи могут быть добавлены за один раз в начале реакции, порциями во время протекания реакции или непрерывно в процессе реакции. Количество и использованный способ прибавления агента переноса цепи зависит от активности агента и желаемых молекулярно-массовых характеристик продукта. Количество использованного агента переноса цепи составляет от 0,05% до 5% по весу от общего количества
50 использованного мономера и, предпочтительно, от 0,1 до 2% по весу.

Реактор спрессовывают прибавлением винилиденфторида и гексафторпропилена в определенном соотношении (первое точное соотношение) так, чтобы количество гексафторпропилена в смеси ВДФ/ГФП вначале загрузки превышало в от примерно 3 до

примерно 5 раз количество подаваемого гексафторпропилена в реакторе во время реакции. Точное соотношение может быть выбрано серией контрольных лабораторных опытов, как описано выше.

Реакция может быть начата и поддержана прибавлением любого подходящего инициатора, известного для полимеризации фторированных мономеров, включая неорганические пероксиды, "окислительно-восстановительные" комбинации окисляющих и восстанавливающих агентов и органические пероксиды. Примерами типичных неорганических пероксидов являются аммониевые или щелочно-металлические соли персульфатов, которые обладают приемлемой активностью в температурном интервале от 65° С до 105° С. "Окислительно-восстановительные" системы могут работать даже при низких температурах и примеры их включают комбинации окислителей, таких, как пероксид водорода, гидропероксид трет-бутила, гидропероксид кумола, или персульфат, и восстановителей, таких, как восстановленные соли металлов, соли железа(II), являющиеся частными примерами, необязательно вместе с активаторами, такими, как формальдегид-сульфоксилат натрия или аскорбиновая кислота. Среди органических пероксидов, которые могут быть использованы для полимеризации, являются классы диалкилпероксидов, сложных пероксиэфиров и пероксидикарбонатов. Примером диалкилпероксидов является ди-трет-бутилпероксид, сложных пероксиэфиров являются трет-бутил-перокситриметилацетат и трет-амил-перокситриметилацетат, и пероксидикарбонатов являются ди(н.-пропил)пероксидикарбонат, диизопропил-пероксидикарбонат, ди(втор.-бутил)пероксидикарбонат и ди(2-этилгексил)пероксидикарбонат и ди(2-этилгекси)-пероксидикарбонат. Применение диизопропил-пероксидикарбоната для полимеризации винилиденфторида и сополимеризации с другими фторированными мономерами указано в патенте U.S. №3475396, а его применение в получении сополимеров винилиденфторида и гексафторпропилена далее проиллюстрировано в патенте U.S. №4360652. Применение ди(н.-пропил)пероксидикарбоната в полимеризации винилиденфторида описано в опубликованной не прошедшей экспертизу заявке (Kokai) JP 58065711. Количество инициатора, требуемого для полимеризации, связано с его активностью и температурой, использованными для полимеризации. Общее количество использованного инициатора обычно составляет от 0,05% до 2,5% по весу от общего веса использованного мономера. Обычно достаточное количество инициатора добавляют вначале для запуска реакции и затем дополнительный инициатор может быть добавлен для поддержания полимеризации при подходящей скорости. Инициатор может быть добавлен в чистом виде, в растворе, в суспензии или в эмульсии, в зависимости от выбора инициатора. Как частный пример, пероксидикарбонаты удобно добавлять в виде водной дисперсии.

Когда реакция прогрессирует, подают смесь мономеров винилиденфторида и гексафторпропилена в определенном отношении (второе эффективное соотношение) так, чтобы поддерживать давление реакции. Пропорция гексафторпропилена в использованном втором эффективном соотношении соответствует желаемому соотношению мономерных структурных звеньев в конечной композиции сополимера, и она может составлять до 66% общего веса мономеров, непрерывно подаваемых через реактор. Подачу винилиденфторида, гексафторпропилена и, возможно, инициатора и агента переноса цепи ведут непрерывно до получения желаемого содержания твердого вещества.

После достижения желаемого уровня твердого вещества в реакторе прекращают подачу мономеров, но продолжают подачу инициатора, чтобы поглотить оставшиеся мономеры. Чтобы минимизировать медленное перемещение композиции на этой стадии, после падения давления в реакторе на от 10 до 20 бар от постоянного давления реакции добавляют порцию ВДФ, чтобы вернуть давление реактора до первоначальной точки и продолжают непрерывную подачу инициатора до тех пор, пока давление в реакторе не упадет примерно на от 15 до 25 бар. После выдержки в течение от 10 до 20 минут реактор затем охлаждают так быстро, как возможно. После достижения обычной температуры (от 25° до 35° С) непрореагировавшие мономеры отсасывают и

образовавшийся латекс отводят в подходящий приемный сосуд. Чтобы получить сухую смолу, латекс коагулируют обычными способами, коагулят отделяют, и отделенный коагулят может быть промыт. Для получения порошка коагулят сушат.

Для стадии коагуляции могут быть использованы различные хорошо известные способы, включая вымораживание, прибавление кислот или солей или механический сдвиг с оптимальным нагреванием. Порошок, при желании, может быть далее переработан в гранулы или другие удобные формы.

Специалист в данной области обнаружит, что малые количества третьего мономера, известного как способного к сополимеризации с ВДФ (до 10% по весу от уровня ГФП), также могут быть включены в описанный выше синтез с образованием основанного на ВДФ терполимера, также имеющего низкую кристалличность. Такие известные способные к сополимеризации мономеры могут, например, быть выбраны из С(2-8)алкенов, содержащих по меньшей мере один атом фтора, кроме ГФП, простых алкилвиниловых эфиров, содержащих хотя бы один атом фтора, алифатических или циклических С(3-6)кетон, содержащих фтор в α - α' -положениях, и нефторированных С(2-4)ненасыщенных углеводородов, С(3-6)простых виниловых эфиров или С(4-6)виниловых эфиров.

Среди подходящих применений смол есть применение в основах красок для покрытий. Специалисту в данной области понятно, что такие основы красок обычно содержат порцию акриловой смолы и что образование окрашенных лаков и подобных покрывных материалов и покрытие ими могут быть осуществлены стандартными способами, хорошо известными специалистам в данной области.

Следующие примеры дополнительно иллюстрируют наилучшие способы, обдуманые изобретателями для практического использования изобретения, и должны рассматриваться как иллюстративные, но не ограничивающие его.

ПРИМЕРЫ С 1 ПО 9

Получение и сравнение внутренней кристалличности сополимеров ВДФ/ГФП

Сополимеры ВДФ и ГФП были получены по способу, описанному выше (примеры 1, 7, 8, примеры применения), по способу, описанному в патенте U.S. 3051677 (примеры 2, 3, 6, сравнительные примеры), в патенте U.S. 3178399 (примеры 4,5, сравнительные примеры). В таблице I показаны массовые % подачи ГФП в начале и во время устойчивого состояния реакции (S.S.), способ, использованный для выделения смолы из реакционного латекса (кислотная коагуляция или нет), и внутренняя кристалличность, найденная по ДСК. В таблицу 1 включены также сравнение внутренней кристалличности, найденное в коммерчески полученном образце фторэластомера Viton A (пример 9).

Содержание кристаллов является важным свойством полукристаллических полимеров. Известно, что содержание кристаллов в сополимерах VF2/ГФП связано с содержанием ГФП в конечном продукте. Измеренное содержание кристаллов (Δ H плавления по ДСК) образцов сополимера VF2/ГФП представлено в таблице 1. Изучение таблицы 1 показывает, что сополимеры данного изобретения имеют нулевую кристалличность при высоком содержании ГФП (от 30 до 60%), тогда как сополимеры существующего уровня техники имеют по меньшей мере некоторую кристалличность.

Пример №	Тип полимера	Скорость подачи		Кислота коагуляции	ДСК
		вначале ГФП мас. %	В устойчивом состоянии ГФП, мас. %	НСI. мас. %	Δ H (плавления) Дж/г
1	Пример применения	66,7	35,8		0
2	Сравнительный пример	56,6	38,3	1,5	0,485
3	Сравнительный пример	50,0	36,3	0,8	5,043
4	Сравнительный пример	39,4	38,1	0,9	6,681
5	Сравнительный пример	49,8	45,8	0,9	0,889
6	Сравнительный пример	50,0	45,0	1,1	1,107
7	Сравнительный пример	66,8	45,5	1,9	0
8	Сравнительный пример	75,1	45,9	1,9	0

9	Витон А Коммерческий сорт	40% (номинальное содержание в полимере)			0,286
---	---------------------------	---	--	--	-------

ПРИМЕРЫ С 10 ПО 21

Дополнительные примеры сополимеров ВДФ/ГФП, полученных по способу данной заявки (примеры 14, 18, 20, 21), по способу патента U.S. 3178399 (примеры 11, 16), по способу патента U.S. 5093247 (примеры 10, 12, 15, 19) и индонезийской патентной заявки W 980105 (примеры 13, 17). Содержание ГФП, температуры плавления и ΔH плавления приведены в таблице 2.

Если сополимеры данного изобретения синтезированы с уровнем ГФП ниже 30%, сополимеры являются полукристаллическими. Кристалличность и точка плавления примеров сополимера VF2/ГФП с содержанием ГФП ниже 30% представлены в таблице 2. Изучение таблицы 2 показывает, что при том же уровне ГФП сополимеры данного изобретения имеют более низкую кристалличность, чем сополимеры, полученные в соответствии с указанными выше способами, известными в данной области техники.

Различие между содержанием кристаллов сополимеров данной инновации и сополимеров существующего уровня техники с тем же содержанием ГФП свидетельствует о различиях между молекулярными структурами указанных сополимеров.

ТАБЛИЦА 2				
Пример №	ГФП, мас. %	вначале/в устойчивом состоянии ГФП	T_m , °C	ΔH (плавления), Дж/г
10 (ср.)	10,3	0,53	138,4	48,8
11 (ср.)	11,3	1,06	134,0	35,4
12 (ср.)	14,1	0,52	131,4	28,7
13 (ср.)	13,4	2,53	123,0	29,7
14 (прим.)	14,2	3,59	118,8	25,7
15 (ср.)	15,6	0,00	139,2	28,2
16 (ср.)	15,4	1,06	119,8	26,4
17 (ср.)	16,5	2,20	111,5	25,1
18 (прим.)	15,4	5,00	112,8	23,5
19 (ср.)	17,4	2,09	107,9	24,5
20 (прим.)	20,9	3,37	91,5	18,5
21 (прим.)	25,6	6,77	83,0	9,5

Предмет, который заявители считают своим изобретением, в частности, указан и четко определен в формуле изобретения.

Формула изобретения

1. Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена, содержащий от примерно 1 до примерно 66 мас.% гексафторпропилена и имеющий низкую кристалличность от примерно 0 до 25,7 Дж/г, причем, когда указанный сополимер содержит от 1 до 30 мас.% гексафторпропилена, он имеет точку плавления ДСК, определенную уравнением:

Темп. плавления (°C) = $162,16 - 3,192 (\text{ГФП мас. \%})$,

указанный сополимер имеет эндотерму плавления, определенную уравнением:

$\Delta H = 56,49 - 1,854 (\text{ГФП мас. \%})$,

когда сополимер содержит от 1 до 28,5 мас.% гексафторпропилена; указанный сополимер имеет эндотерму плавления, определенную уравнением:

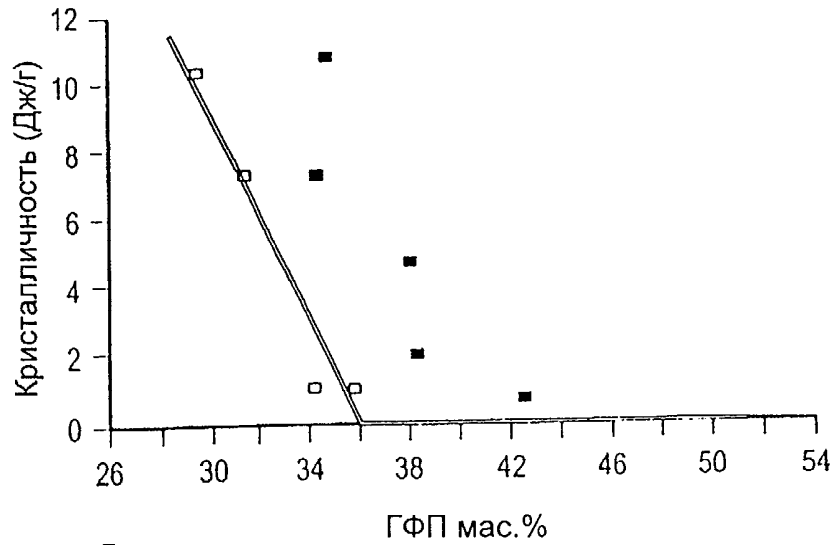
$\Delta H = 54,81 - 1,53 (\text{ГФП мас. \%})$,

когда сополимер содержит от более чем 28,5 до менее чем 36 мас.% гексафторпропилена; и указанный сополимер имеет ΔH плавления около нуля, когда сополимер содержит от 36 до 66 мас.% гексафторпропилена.

2. Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена по п.1, содержащий от более чем 15 мас.% гексафторпропилена до примерно 66 мас.% гексафторпропилена.

3. Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена по п.1, содержащий более чем примерно 36 мас.% гексафторпропилена и кристалличность около нуля.

Зависимость кристалличности от содержания ГФП

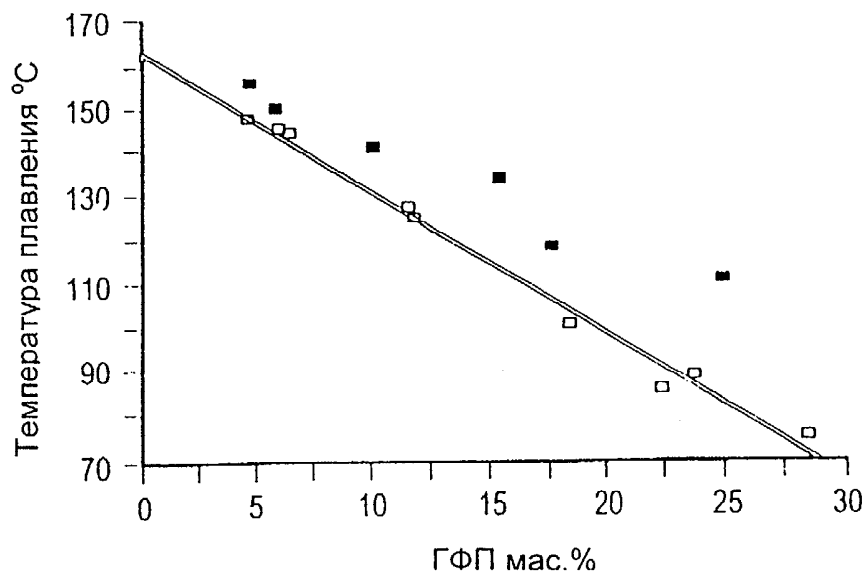


□ Примеры данного изобретения

■ Примеры существующего уровня техники

ФИГ. 2

Зависимость т.пл. от содержания ГФП



□ Примеры данного изобретения

■ Примеры существующего уровня техники

ФИГ. 3