



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 128 667** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 F 14/18, 114/18, 214/18,**
2/48

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94039283/04, 28.10.1994
(30) Приоритет: 02.11.1993 IT MI 93 A 002317
(46) Дата публикации: 10.04.1999
(56) Ссылки: US 3072590 A, 1963. Паншин Ю.А. и др. Фторопласты. - Ленинградское отделение, Химия, 1978, с.32 - 36.
(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, Союзпатент

(71) Заявитель:
Аусимонт С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: Джулио А.Абуслеме (IT),
Пьер Антонио Гуарда (IT), Ральф Дж.де
Паскуале (US)
(73) Патентообладатель:
Аусимонт С.п.А. (IT)

(54) СПОСОБ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРИРОВАННЫХ ОЛЕФИНОВЫХ МОНОМЕРОВ

(57) Реферат:
Фторированные полимеры, имеющие высокую структурную однородность (упорядочность), отличающиеся высокой максимальной рабочей температурой, улучшенными механическими свойствами и лучшей перерабатываемостью, получают

способом (со) полимеризации фторированных олефиновых мономеров, необязательно в сочетании с нефторированными олефинами в водной эмульсии в присутствии радикальных фотоинициаторов и при наличии видимой области ультрафиолетового излучения. 13 з.п.ф-лы, 1 табл.

RU 2 1 2 8 6 6 7 C 1

RU 2 1 2 8 6 6 7 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 128 667** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 14/18, 114/18, 214/18,**
2/48

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94039283/04, 28.10.1994
(30) Priority: 02.11.1993 IT MI 93 A 002317
(46) Date of publication: 10.04.1999
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, Sojuzpatent

(71) Applicant:
Ausimont S.p.A. (IT)
(72) Inventor: **Dzhulio A. Abusleme (IT),**
P'er Antonio Guarda (IT), Ral'f Dzh.de Paskuale
(US)
(73) Proprietor:
Ausimont S.p.A. (IT)

(54) **METHOD OF (CO)POLYMERIZATION OF FLUORINATED OLEFIN MONOMERS**

(57) Abstract:

FIELD: polymer production. SUBSTANCE: fluorinated polymers with high structural uniformity (regularity) distinguished by high maximum operation temperature, improved mechanical properties and better workability are produced by (co)polymerization of

fluorinated olefin monomers optionally with nonfluorinated olefins in aqueous emulsion in presence of radical photoinitiators and visible region of UV radiation. EFFECT: improved working characteristics. 14 cl, 1 tbl, 10 ex

RU 2 1 2 8 6 6 7 C 1

RU 2 1 2 8 6 6 7 C 1

Настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации фторированных олефиновых мономеров в водной эмульсии, который позволяет получить полимеры, имеющие высокую структурную однородность (упорядоченность), отличающиеся высокой максимальной рабочей температурой, улучшенными механическими свойствами и лучшей перерабатываемостью.

Среди известных способов сополимеризации фторированных олефиновых мономеров обязательно в сочетании с нефторированными олефинами, наиболее широко используемыми на промышленном уровне, являются способы сополимеризации в водной эмульсии (водно-эмульсионный) и водной суспензии (водно-суспензионный) в присутствии радикальных инициаторов.

В случае эмульсионной сополимеризации полимер получается в виде частиц, диспергированных в водной среде с помощью соответствующего поверхностно-активного вещества. Это позволяет очень эффективно распределить реакционное тепло, обеспечивая хорошее регулирование температуры реакции, а следовательно, высокую продуктивность. Кроме того, отсутствие органических растворителей обуславливает более низкую себестоимость способа и незначительный вред для окружающей среды.

Однако водно-эмульсионный способ имеет некоторые недостатки, обусловленные требуемыми условиями реакции. Действительно, применение радикальных инициаторов, которые разлагаются термически, делает необходимым применение высоких температур реакции, изменяющихся в пределах от не менее 50 °С и даже до 150 °С. Температуры полимеризации этого вида отрицательно влияют на характеристики конечного продукта, в частности они вызывают снижение второй температуры плавления и поэтому ограничивают максимальную рабочую температуру полимера (так называемая рейтинг-температура).

Такой недостаток особенно заметен в случае частично гидрированных полимеров. Например, известно, что гомополимер винилиденфторида имеет намного больше дефектов мономерной инверсии, поскольку температура полимеризации является более высокой. Увеличение таких дефектов приводит к снижению степени кристалличности, а следовательно, второй температуры плавления, которая, как известно, определяет максимальную рабочую температуру полимера. Аналогично для сополимеров терефторэтилена с этиленом и особенно для сополимеров хлортрифторэтилена с этиленом увеличение температуры полимеризации означает резкое уменьшение перестройки сомономеров с образованием блоков, которые ухудшают как механические характеристики, так и термическую стабильность продукта. Это факт объясняет, почему эмульсионный способ сополимеризации не используется для синтеза сополимеров хлортрифторэтилена с этиленом, для которых вместо этого используется суспензионный способ при температуре ниже 25 °С.

До настоящего времени единственным

доступным средством для снижения температуры полимеризации с использованием эмульсионной реакции являются основные радикалы редокс (восстановительно-окислительных) систем. В случае фторированных полимеров, однако, такой способ приводит к неудовлетворительным результатам, так как вызывает образование значительных фракций с низкой молекулярной массой, так и молекул, имеющих полярные концевые группы, которые вызывают изменение окраски полимера и/или преимущественное дегидрогалогенирование с губительными последствиями для качества продукта.

Дополнительным недостатком водно-эмульсионного способа полимеризации является необходимость работы при высоких давлениях, обычно примерно 25 бар, с явными трудностями в конструкции установки. Такие высокие давления необходимы для увеличения концентрации в реакционной среде фторированных мономеров, плохо растворимых в водной фазе. Таким способом пытаются избежать, насколько возможно, образования фракций, имеющих низкую молекулярную массу, которые отрицательно влияют на механические свойства конечного продукта. Действительно, известно, что для получения хорошего регулирования молекулярно-массового распределения необходимо добиться оптимального баланса между концентрацией радикалов, генерируемых инициатором, и концентрацией мономеров на участке реакции. Из-за плохой растворимости мономеров в реакционной среде необходимо увеличить реакционное давление и одновременно точно дозировать инициатор, однако, не подвергая ненужному риску продуктивность способа.

Что касается суспензионной полимеризации фторированных олефиновых мономеров, она позволяет использовать более низкие реакционные давления, чем давления, необходимые для эмульсионного способа, поскольку растворимость мономеров в реакционной среде, обычно образованной органическими растворителями такими, как хлорфторуглероды, является достаточно высокой. Использование органических растворителей составляет, однако, значительный недостаток с точки зрения завода и означает экологические проблемы особенно при использовании хлорфторуглеродов.

В отношении эмульсионной полимеризации, с помощью суспензионного способа можно также снизить температуру реакции при условии, что активность катализатора при низких температурах является достаточной.

Кроме трудности нахождения для каждого типа фторированного полимера такого инициатора, в любом случае необходимо принимать особые меры безопасности как для синтеза, так и для перевозки и хранения, так как они являются чрезвычайно опасными продуктами, будучи взрывоопасными даже при низких температурах. Кроме того, такие инициаторы должны часто разбавляться в растворителях, во избежание ускоренного взрывоопасного разложения.

Заявителем теперь было неожиданно установлено, что можно получить фторированные сополимеры, имеющие

высокую структурную однородность, отличающиеся высокой максимальной рабочей температурой (рейтинг-температура), улучшенными механическими свойствами и лучшей перерабатываемостью, с помощью способа сополимеризации фторированных олефиновых мономеров, необязательно, в сочетании с нефторированными олефинами в водной эмульсии в присутствии радикальных фотоинициаторов при наличии видимой области ультрафиолетового излучения. Этим способом поэтому можно в сравнении с известным эмульсионным способом работать при низких давлениях и низких температурах, без использования органических растворителей и взрывоопасных инициаторов.

Поэтому объектом настоящего изобретения является способ (со)полимеризации одного или более фторированных олефиновых мономеров, в сочетании с одним или более нефторированных олефинов, в котором указанные мономеры (со)полимеризуются в водной эмульсии в присутствии радикального фотоинициатора при наличии видимой области ультрафиолетового излучения.

Под "радикальными фотоинициаторами" понимают все химические соединения, либо растворимые, либо нерастворимые в воде, которые под воздействием видимой области УФ-излучения генерируют радикалы, способные инициировать (со)полимеризацию фторированных олефиновых мономеров. К ним относятся: неорганические перекиси, например, персульфат щелочного металла (предпочтительно, калия или натрия) или персульфат аммония; органические перекиси; кетоны, например, ацетон; ди- или поликетоны, например, биацетил; диалкилсульфиды; например, диметилсульфид; комплексы переходных металлов, например, пентамино-хлоро-кобальт (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$, галогенированные или полигалогенированные органические соединения, например, алкилгаллоиды R - X, где R - C₁₋₁₀-алкил, а X - предпочтительно, бром или иод.

Среди органических перекисей особенно предпочтительными являются диалкилперекиси, такие как дитретбутилперекись; ацилперекиси, такие как диацетилперекись; пероксикарбонаты, такие как бис (4-третбутилциклогексил)пероксидикарбонат; пероксиэферы, например третбутилпероксиизобутират.

С точки зрения работы предпочтительными являются фотоинициаторы, термостойкие при температуре полимеризации и при комнатной температуре, и среди них органические или неорганические перекиси, такие как персульфат калия, персульфат аммония и дитретбутилперекись, являются особенно предпочтительными.

По сравнению с известными способами, способ-предмет настоящего изобретения позволяет выбрать инициатор в очень широком ряду. Это является значительным преимуществом, особенно в случае частично гидрированных (со)полимеров, таких как поливинилиденфторид или сополимеры этилена с тетрафторэтиленом или

хлортрифторэтиленом, термохимическая стабильность которых сильно зависит от природы концевых групп цепи производной инициатора. Поэтому можно использовать инициаторы, обычно неприменимые в известных до настоящего времени способах, которые дают особенно стабильные концевые группы. Например, это в случае дитретбутилперекиси и ацетона, которые дают концевые метил-группы.

С точки зрения видимой области УФ-излучения последнее подается к реакционной системе с помощью соответствующего источника излучения, в соответствии с традиционными способами, обычно используемыми для фотохимических реакций, например, с помощью ртутной лампы высокого давления. Длина волны видимой области УФ-излучения, пригодная для способа-предмета настоящего изобретения, обычно составляет 220-600 нм. Необходимо отметить, что использование излучения для генерирования радикала обычно позволяет лучше контролировать кинетику реакции и, в частности, в случае неуправляемого хода полимеризации можно немедленно деактивировать источник излучения и поэтому остановить реакцию; это несомненно невозможно, когда применяются термоинициаторы.

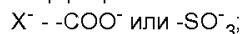
Как описано выше, в сравнении с известным эмульсионным способом одно из наиболее очевидных преимуществ способа-предмета настоящего изобретения является возможность работы в широком температурном интервале, обычно от -20°C до +100°C, предпочтительно от -10°C до +40 °C. Необходимо подчеркнуть, что можно работать при температурах ниже 0°C при изменении соответствующим образом характеристик водной фазы, например, при увеличении ионной силы и/или при добавлении соразтворителя.

Дополнительным преимуществом по сравнению с традиционным эмульсионным способом является возможность работы при низких давлениях. Действительно, реакционное давление может обычно изменяться в пределах от 3 до 50 бар, предпочтительно от 10 до 20 бар.

Как известно, эмульсионный способ требует также присутствия поверхностно-активных веществ. Среди различных видов поверхностно-активных веществ, используемых в способе настоящего изобретения, мы можем сослаться, в частности, на продукты общей формулы



где R_f - перфторалкильная C₅-C₁₆-цепь или перфторполиоксипалиленовая цепь;



M⁺ выбирается из: H⁺NH₄⁺, ион щелочного металла.

Среди наиболее широко используемых находятся: аммонийперфтороктаноат, перфторполиоксиалкилены с концевыми блокирующими группами с одной или более карбоксильных групп и т.д.

К реакционной смеси также могут быть добавлены переносчики цепи, такие как водород, углеводороды или фторуглероды (например, метан или этан); этилацетат, диэтилмалонат. Также в качестве

переносчиков цепи могут быть использованы водород или алифатический углеводород, или фторуглеводород в сочетании с алифатическим спиртом с разветвленной цепью, как указано в описании Итальянского Патента N M1 93A/000551 на имя Заявителя.

Способ в соответствии с настоящим изобретением можно успешно осуществлять в присутствии эмульсий или микроэмульсий перфторполиоксиалкиленов, как описано в патенте США NN 4789717 и 4864006, или также в присутствии микроэмульсий фторполиоксиалкиленов, имеющих концевые группы, содержащие водород и/или повторяющиеся звенья, содержащие водород, в соответствии с описанием итальянской патентной заявки N M1 93A/001007 на имя заявителя.

Способ-предмет изобретения может быть использован со всеми типами фторированных олефиновых мономеров, необязательно содержащих водород и/или хлор, и/или бром, и/или кислород, при условии, что они способны образовывать (со)полимеры реакцией с радикальными инициаторами в водной эмульсии. Среди них можно назвать: C₂₋₈ - перфторолефины, такие как тетрафторэтилен (TFE= ТФЭ), гексафторпропен (HFP=ГФП), гексафторизобутен; водородосодержащие C₂₋₈ - фторолефины, такие как винилфторид (VF=ВФ), винилиденфторид (VDF=ВДФ), трифторэтилен, перфторалкилэтилен CH₂=CH-R_f, где R_f - C₁₋₆ - перфторалкил, C₂₋₈-хлор - и/или бромфторолефины, такие как хлортрифторэтилен (CTFE=ХТФЭ) и бромтрифторэтилен; перфторвинилэфиры CF₂=CFOX, где X - C₁₋₆-перфторалкил, например, трифторметил или пентафторпропил, или C₁₋₉-перфтороксиалкил, имеющий одну или более эфирных групп, например перфтор-2-пропоксипропил, перфтордиоксолы.

Фторолефины могут также быть сополимеризованы с нефторированными C₂₋₈, такими как этилен, пропилен, изобутилен.

Среди полимеров, к которым применим способ-предмет изобретения, в частности, находятся:

(а) политетрафторэтилен или модифицированный политетрафторэтилен, содержащий небольшие количества, обычно от 0,1 до 3 мол. %, предпочтительно, менее 0,5 мол.%, одного или более сомономеров, таких как например, перфторпропен, перфторалкилвинилэфиры, винилиденфторид, гексафторизобутен, хлортрифторэтилен, перфторалкилэтилен,

(b) термопластичные полимеры ТФЭ, содержащие от 0,5 до 8 мол.%, по крайней мере, одного перфторалкилвинилэфира, где алкил имеет от 1 до 6 углеродных атомов, такие как, например, сополимеры ТФЭ с перфторпропилвинилэфиром, сополимеры ТФЭ с перфторметилвинилэфиром, сополимеры ТФЭ с перфторалкилэтиленом, полимеры ТФЭ с перфторметилвинилэфиром, модифицированные другим перфторированным сомономером (как описано в заявке на Европейский патент N 94109780.0);

(с) термопластичные полимеры ТФЭ,

содержащие от 2 до 20 мол.% C₃₋₈-перфторолефина, такого как, например, ФЭП (FEP), (ТФЭ/ГФП-сополимер), к которому могут быть добавлены в небольших количествах (менее 5 мол.%) другие сомомеры, имеющие винилэфирную структуру (смотри, например, патент США N 4675380),

(d) сополимеры ТФЭ и ХТФЭ с этиленом, пропиленом или изобутиленом, необязательно содержащие третий фторированный сомономер, например, перфторалкилвинилэфиром, в количествах от 0,1 до 10 мол.% (смотри, например, патент США N 3624250 и N 4513129),

(e) эластомерные сополимеры ТФЭ с перфторалкилвинилэфиром или перфтороксиалкилвинилэфиром, необязательно содержащие пропилен или этилен, кроме малых количеств "узлового" ("место сшивки") мономера (смотри, например, патенты США N 3467635 и N 4694045),

(f) полимеры с диэлектрическими свойствами, содержащие 60 - 79 мол.% ВЛФ, 18 - 22 мол.% трифторэтилена и 3 - 22 мол.% ХТФЭ (смотри патент США N 5086679),

(g) эластомерные полимеры ВЛФ, такие как ВДФ/ГФП-сополимеры и ВЛФ/ГФП/ТФЭ-терполимеры (смотри, например, заявку Великобритании N 888765 и Кирк-Отмер, "Энциклопедия химической технологии", т. 8, страницы 500 - 515, 1979), такие полимеры могут содержать также гидрированные олефины, такие как этилен или пропилен (как описано, например, в EP 518073), перфторалкилвинилэфиры, "узловые" бромированные сомомеры и/или концевые J-атомы, как описано, например, в US 4243770, US 4973633 и EP 407937,

(h) поливинилиденфторид или модифицированный поливинилиденфторид, содержащий небольшие количества, обычно от 0,1 до 10 мол.%, одного или более фторированных сомономеров, таких как гексафторпропен, тетрафторэтилен, трифторэтилен.

Полимеры указанных выше классов, и в частности, полимеры на основе ТФЭ, могут быть модифицированы перфторированными диоксолами, как описано, например, в патентах US 3865845, US 3978030, EP 73087, EP 76581, EP 80187 и в заявке на Европейский патент N 94109782.6.

Способ-предмет настоящего изобретения предпочтительно используется для сополимеризации водородсодержащих фторированных мономеров, таких, как например, ВДФ (смотри классы (g) и (h), описанные выше), или для сополимеризации перфторированных олефиновых мономеров с нефторированными олефинами (смотри, например, класс (d)).

Ниже приводятся некоторые рабочие примеры, которые имеют только иллюстративную цель, но не ограничивают объем изобретения.

Пример 1

В боковой стенке 0,6 л автоклава из нержавеющей стали AISI 316, оборудованного мешалкой, работающей при 600 об/мин, предусматривается кварцевое окно, в соответствии с которым устанавливается УФ-лампа типа Напаи TQ-150. Она является ртутной лампой высокого давления с

лучеиспусканием в интервале от 240 до 600 нм, с мощностью 13,2 Вт для излучения в интервале 240 - 330 нм.

Автоклав откачивается, а затем в него загружается в следующей последовательности:

- 350 г деминерализованной воды, свободной от O₂,

- 4,2 г микроэмульсии, состоящей из 12% по массе Galden^(R) D02 общей формулы: CF₃O-(CF₂-CF(CF₃)O)_m(CF₂O)_n-CF₃ с m/n = 20 и средней молекулярной массой 450, 36% по массе поверхностно-активного вещества общей формулы:

CF₃O-(CF₂-CF(CF₃)O)_m(CF₂O)_n-CF₂COO⁻K⁺ с m/n = 26,2 и средней молекулярной массой 580, остальное H₂O,

- 1 г персульфата калия (KPS = ПСК).

Затем в автоклаве создается температура 15°C и давление 25 бар с помощью винилиденфторида (ВДФ). Затем включается УФ-лампа. Через 5 мин после того, как отмечается начало реакций, отмечается падение давления внутри автоклава. Начальное давление восстанавливается и поддерживается постоянным в процессе всей реакции непрерывной подачей ВДФ. Через 28 мин после начала реакции лампа отключается, а автоклав вентилируется и разгружается при комнатной температуре. Полученный таким образом латекс коагулируется и сушится с выходом 20,94 г полимера, характеристики которого определяются следующими методами:

- вторая точка плавления (T_{2m}): в соответствии со стандартом 3222-88 ASTM, - превращения "хвост-к-хвосту" и "голова-к-голове" (мол.%) в соответствии с известным методом F¹⁹-ЯМР.

Результаты представлены в таблице, где также указывается продуктивность R_p (производительность), выраженная в граммах полимера в минуту на литр воды.

Пример 2

Выдерживаются условия и методика примера 1, за исключением типа микроэмульсии и инициатора.

Используется 4,2 г микроэмульсии, состоящей из: 24% по массе перфторполиоксипропилена, имеющего водородсодержащие концевые группы общей формулы CF₂H-O-(CF₂CF₂O)_m-(CF₂O)_n-CF₂H с m/n = 0,95 и средней молекулярной массой 365; 33% по массе поверхностно-активного вещества общей формулы: CF₃O-(CF₂CF(CF₃)O)_m(CF₂O)_n-CF₂COO⁻K⁺ с m/n = 26,2 и средней молекулярной массой 580; остальное - H₂O. В качестве инициатора используется дитретбутилперекись (ЛТБП), подающаяся 0,5 мл порциями каждый 5 мин общим количеством 6 мл. Полимеризация проводится в течение 60 мин. После этого лампа выключается, а автоклав вентилируется и разгружается при комнатной температуре. Полученный латекс коагулируется и сушится. Полученный полимер (25,0 г) имеет характеристики, представленные в таблице.

Пример 3 (сравнительный)

5-литровый автоклав из нержавеющей стали AISI 316, оборудованный мешалкой, работающей при 570 об/мин, вентилируется, а затем загружается в указанной

последовательности: 15 г парафинового воска (точка плавления около 66 °C), 3,5 л деминерализованной воды и 7 г Surfion^(R) S-III-S в качестве поверхностно-активного вещества. В автоклаве затем создается температура реакции 122,5°C и давление 44 абс.бар мономера ВДФ; с поддержанием такого давления постоянным в процессе полимеризации. После достижения реакционных условий добавляется 17 мл дитретбутилперекиси (ДТБП).

Реакция начинается через 8 мин и прерывается через 224,5 мин охлаждением автоклава до комнатной температуры. Полученный таким образом латекс коагулируется и сушится. Полученный полимер (1230 г) имеет характеристики, представленные в таблице.

Пример 4

Такой же автоклав, как в примере 1, оборудованный мешалкой, работающей при 1000 об/мин, кварцевым окном и УФ-лампой, вентилируется и затем загружается в следующей последовательности:

- 310 г деминерализованной воды, свободной от O₂,

- 2 г поверхностно-активного вещества общей формулы CF₃O-(CF₂-CF(CF₃)O)_m(CF₂O)_n-CF₂COO⁻K⁺ с m/n = 26,2 средней молекулярной массой 595.

Автоклав доводится до 5 °C, а затем в него подается 6,8 бар тетрафторэтилена (ТФЭ) и 3,2 бар загрузочной смеси, состоящей из 49 мол.% этилена (ЭТ= ЭТ) и 51 мол.% ТФЭ. Затем включается УФ-лампа, и непрерывно подается водный раствор ПСК со скоростью 0,0246 г ПСК в час до получения общего поданного количества ПСК 0,039 г. Реакция начинается через 21 мин. Давление поддерживается постоянным подачей указанной выше смеси ЭТ/ТФЭ. Через 263 минуты общего времени реакции лампа выключается, и автоклав вентилируется и разгружается при комнатной температуре. Полученный латекс коагулируется и сушится. Полученный полимер (50,0 г) имеет характеристики, представленные в таблице. Индекс расплава определяется в соответствии со стандартом D3159-83 ASTM.

Пример 5

Автоклав, аналогичный автоклаву из примера 4, вентилируется и загружается в следующей последовательности:

- 240 г деминерализованной воды, свободной от O₂,

- 6,1 г микроэмульсии, использованной в примере 2.

В автоклав, в котором создается температура 10°C, подается 7 бар ТФЭ и 8 бар загрузочной смеси, состоящей из 49 мол.% ЭТ и 51 мол.% ТФЭ. Затем включается УФ-лампа и одновременно подается раствор дитретбутилперекиси (ДТБП) в третбутаноле со скоростью 0,0042 г ДТБП в час в течение 60 мин. Реакция начинается через 15 мин. Давление поддерживается постоянным подачей указанной выше смеси ЭТ/ТФЭ. Через 493 мин общего времени реакции лампа выключается, и автоклав вентилируется и разгружается при комнатной температуре. Полученный латекс коагулируется и сушится. Полученный

полимер (40,0 г) имеет характеристики, представленные в таблице.

Пример 6

Выдерживаются условия и методики примера 5, за исключением типа инициатора. Используется ацетон с подачей 0,5 мл порциями каждые 5 минут общим количеством 6 мл. Полимеризация проводится в течение 60 минут. Лампа затем выключается, и автоклав затем вентилируется и разгружается при комнатной температуре. Полученный латекс коагулируется и сушится. Полученный полимер (2,0 г) имеет характеристики, представленные в таблице.

Пример 7 (сравнительный)

5-литровый автоклав из нержавеющей стали AISI 316, оборудованный мешалкой, работающей при 570 об/мин, вентилируется и загружается в следующей последовательности: 225 мл CFC-113, 37,5 г поверхностно-активного вещества Galden^(R) общей формулы $CF_3O-(CF_2CF(CF_3)O)_m-(CF_2O)_n-CF_2COO^-NH^+$ с $m/n = 10$ и средней молекулярной массой примерно 600, растворенного в 575 деминерализованной воды. Автоклав доводится до температуры реакции 75 °С, и в него водится ЭТ и ТФЭ в таких количествах, чтобы получить при рабочем давлении 22 абс. бар мольное отношение ЭТ:ТФЭ в газовой фазе, равное 18:82. После достижения рабочего давления непрерывно в течение 6 ч подается раствор персульфата аммония (APS=ПСА) (5 г ПСА/л) со скоростью 25 мл/ч. Рабочее давление поддерживается постоянным подачей в процессе реакции смеси ЭТ:ТФЭ с мольным отношением 45:55. Через 6 ч выгружается 3,848 кг латекса, имеющего концентрацию, равную 119 г полимера на 1 кг латекса. Латекс коагулируется и сушится, а полученный полимер имеет характеристики, представленные в таблице.

Пример 8

Автоклав такой же, как в примере 4 вентилируется и загружается в следующей последовательности:

- 275 г деминерализованной воды, свободной от O₂,

- 2,3 г микроэмульсии, состоящей из: 18,4% по массе Galden^(R)D02 общей формулы $CF_3O-(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2O)_n-CF_3$ с $m/n = 20$ и средней молекулярной массой 450; 30,6% по массе поверхностно-активного вещества общей формулы: $CF_3O-(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2O)_n-CF_2COO^-NH_4^+$ с $m/n = 10$ и средней молекулярной массой 684, остальное H₂O, - 0,0035 г персульфата калия (ПСК).

В автоклаве затем создается температура 15°С и давление 10 бар смесью, состоящей из 98,2 мол.% ТФЭ и 1,8 мол.% перфторпропилвинилэфира (ФПВЭ). Затем включается УФ-лампа и одновременно в течение 1 ч непрерывно подается водный раствор ПСК со скоростью 0,007 г ПСК в час. Через 1 мин наблюдается начало реакции. Рабочее давление поддерживается постоянным в процессе всей реакции непрерывной подачей указанной выше смеси ТФЭ/ФПВЭ. Через 146 мин от начала реакции лампа выключается, и автоклав

вентилируется и разгружается при комнатной температуре. Полученный латекс коагулируется и сушится. Характеристики полученного полимера (76,0 г) приводятся в таблице. Индекс расплава определяется в соответствии стандартом D3 30786 ASTM.

Пример 9

Автоклав, такой же, как в примере 4 вентилируется и загружается 310 г деминерализованной воды, свободной от O₂. Автоклав доводится до температуры 15 °С, и в него подается 2,7 бар гексафторпропена (ГФП) и затем 7,3 бар загрузочной смеси, состоящей из 78,5 мол.% ВДФ и 21,5 мол.% ГФП. Затем включается УФ-лампа, и одновременно подается непрерывно в течение 1 ч водный раствор ПСА со скоростью 0,7 г ПСА в час. Реакция начинается через 42 мин. Давление поддерживается постоянным непрерывной подачей указанной выше смеси ВДФ/ГФП. Через III мин общего времени реакции лампа выключается, и автоклав вентилируется и разгружается при комнатной температуре. Полученный таким образом латекс коагулируется и сушится. Характеристики полученного полимера (45,0 г) приводятся в таблице. Температура стеклования (T_g = T_c) определяется ДСК, среднemasсовая (числовая) молекулярная масса (M_w) гельпроникающей хроматографией (ГПХ).

Пример 10 (сравнительный)

5-литровый автоклав из нержавеющей стали AISI316, оборудованный мешалкой, работающей при 630 об/мин, вентилируется, и в него вводится 3,4 л деминерализованной воды. Автоклав затем доводится до температуры 85°С и в него загружается ВДФ и гексафторпропен (ГФП) в таких количествах, чтобы при рабочем давлении II абс.бар, мольное соотношение ВДФ:ГФП в газовой фазе составляло 53: 47. После достижения рабочего давления вводится 26,25 ПСА, растворенного в 100 мл деминерализованной воды. Рабочее давление поддерживается постоянным в процессе реакции подачей газовой смеси ВДФ:ГФП в мольном соотношении 78,5:21,5. Через 61 мин реакция прерывается, и латекс выгружается, коагулируется и сушится с выходом 1454 г полимера. Характеристики последнего приводятся в таблице.

Формула изобретения:

Способ (со)полимеризации одного или более фторированных олефиновых мономеров, возможно, в сочетании с одним или более нефторированных олефинов (со)полимеризацией мономеров в водной эмульсии в присутствии радикального инициатора, отличающийся тем, что в качестве радикального инициатора используют радикальный фотоинициатор, а мономер (со)полимеризуют при наличии видимой области ультрафиолетового излучения.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве радикального фотоинициатора используют неорганические или органические перекиси, кетоны, ди- или поликетоны, диалкилсульфиды, комплексы переходных металлов, галогенированные или полигалогенированные органические соединения.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в

качестве радикального фотоинициатора используют неорганическую перекись, выбираемую из персульфата щелочного металла и персульфата аммония.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве радикального фотоинициатора используют органическую перекись, выбираемую из диалкилперекисей, ацилперекисей, пероксикарбонатов, пероксиэфиров.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве радикального фотоинициатора используют дитрет-бутилперекись.

6. Способ по пп.1 - 5, отличающийся тем, что видимая область ультрафиолетового излучения имеет длину волны 220 - 600 нм.

7. Способ по пп.1 - 6, отличающийся тем, что (со)полимеризацию проводят при температуре (-20) - (+100)°С.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что (со)полимеризацию проводят при температуре (-10) - (+40)°С.

9. Способ по пп.1 - 8, отличающийся тем, что (со)полимеризацию проводят при давлении 3 - 50 бар.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что (со)полимеризацию проводят при давлении 10 - 20 бар.

11. Способ по пп.1 - 10, отличающийся тем, что в качестве фторированного олефинового мономера используют С₂-С₈-перфторолефины,

5 водородсодержащие С₂-С₈-фторолефины, С₂-С₈-хлор и/или бромфторолефины, перфторвинилэфиры CF₂=CFOX, где X - С₂-С₆-перфторалкил или С₁-С₉-перфтороксиалкил, имеющий одну или более эфирных групп, или перфтордиоксола.

10 12. Способ по пп. 1 - 11, отличающийся тем, что в качестве нефторированных олефинов используют олефины с 2 - 8 углеродными атомами.

15 13. Способ по пп.1 - 12, отличающийся тем, что водородсодержащие фторированные олефиновые мономеры или перфторированные олефиновые мономеры сополимеризуют с нефторированными олефинами.

20 14. Способ по пп.1 - 13, отличающийся тем, что (со)полимеризацию проводят в присутствии эмульсии или микроэмульсии перфторполиоксиалкиленов или фторполиоксиалкиленов, имеющих водородсодержащие концевые группы и/или водородсодержащие звенья.

25

30

35

40

45

50

55

60

ТАБЛИЦА

При- мер	Состав полимера (мольн.%)	Иници- атор	Усло- вия Т (°С)	Усло- вия Р (бар)	R_p (г/л. мин)	T_{2m} (°С)	Индекс текуче- сти рас- плава (г/10 мин)	Инверсии (мольн. %)
1	ВДФ 100%	ПСК	15	25	1,81	174,4	н.т.	3,4
2	ВДФ 100%	ДТБП	15	25	1,19	174,3	0,52	3,4
3*	ВДФ 100%	ДТБП	122,5	44	1,56	159,8	н.т.	5,4
4	ЭТ 45,8% ТФЭ 54,2%	ПСК	5	10	0,54	285,3	н.т.	-
5	ЭТ 48,6% ТФЭ 51,4%	ДТБП	10	15	0,23	292,1	н.т.	-
6	ЭТ 45,3% ТФЭ 54,7%	ацетон	10	15	0,045	291,5	н.т.	-
7*	ЭТ 45,3% ТФЭ 54,7%	ПСА	75	22	0,54	263,7	н.т.	-
8	ТФЭ 99,04% ФПВЭ 0,96%	ПСК	15	10	1,49	316,0	н.т.	-
9	ВДФ 79,8% ГФП 20,2%	ПСА	15	10	1,16	$T_g = -29,4^\circ\text{C}$ $M_w = 9 \cdot 10^5$	-	-
10*	ВДФ 80,0% ГФП 20,0%	ПСА	85	11	6,8	$T_g = -23,0^\circ\text{C}$ $M_w = 4 \cdot 10^5$	-	-

н.т. - низкая текучесть, * - сравнительные примеры.

RU 2128667 C1

RU 2128667 C1