



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006124713/04, 10.07.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.07.2006

(45) Опубликовано: 20.03.2008 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 20040072959 A1, 15.04.2004. RU  
2137781 C1, 20.09.1999. US 5565512 A,  
15.10.1996. US 5767204 A, 16.06.1998. US  
4281092 A, 28.07.1981.

Адрес для переписки:

198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1,  
ФГУП НИИ синтетического каучука им. акад.  
С.В. Лебедева, начальнику ИКЦ П.П. Шпакову

(72) Автор(ы):

Губанов Виктор Андреевич (RU),  
Коллар Александр Николаевич (RU),  
Волкова Маргарита Алексеевна (RU),  
Цыпкина Ирина Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное  
предприятие "Научно-исследовательский  
институт синтетического каучука имени  
академика С.В. Лебедева" (RU)

(54) КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И  
ПЕРФТОРАЛКИЛВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к используемой в  
химической нефтеперерабатывающей  
промышленности и других отраслях техники, где  
требуются высокие термоагрессивные свойства,  
композиции резиновой смеси на основе тройного  
или четвертичного сополимера тетрафторэтилена  
и перфторалкилвиниловых эфиров, включающих  
циано-группу, представленных структурными  
формулами (III), (IV) и (V), включающей в  
качестве вулканизирующего агента  
перфтордиимидоиламидины определенной

формулы, в количестве 1-4 мас.ч. на 100 мас.ч.  
сополимера. Технической задачей настоящего  
изобретения является разработка композиции,  
вулканизаты на основе которой имеют светлую  
окраску и наряду с высокими физико-  
механическими показателями обладают  
повышенной теплостойкостью в напряженном  
состоянии и стойкостью к концентрированной  
азотной кислоте. Поставленная задача достигается  
тем, что в качестве вулканизирующего агента  
используют перфтордиимидоиламидин  
определенной формулы. 1 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 319 717** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

**C08L 27/18** (2006.01)

**C08K 5/29** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006124713/04, 10.07.2006**

(24) Effective date for property rights: **10.07.2006**

(45) Date of publication: **20.03.2008 Bull. 8**

Mail address:

**198035, Sankt-Peterburg, ul. Gapsal'skaja, 1,  
FGUP NII sinteticheskogo kauchuka im. akad.  
S.V. Lebedeva, nachal'niku IKTs P.P. Shpakovu**

(72) Inventor(s):

**Gubanov Viktor Andreevich (RU),  
Kollar Aleksandr Nikolaevich (RU),  
Volkova Margarita Alekseevna (RU),  
Tsyapkina Irina Mikhajlovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe  
predpriyatie "Nauchno-issledovatel'skij  
institut sinteticheskogo kauchuka imeni  
akademika S.V. Lebedeva" (RU)**

(54) **COMPOSITION BASED ON COPOLYMER OF TERAFLUOROETHYLENE AND  
PERFLUOROALKYL VINYL ETHERS**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention is directed to composition used in chemical and petroleum processing industries, where high thermosetting properties of rubber compound composition are required, based on terpolymer and quaternary copolymer of terafluoroethylene and perfluoroalkyl vinyl ethers including cyano group and represented by structural formulas III, IV, and V, which composition comprises as vulcanization agent perfluorodiimidoylamidins of specified formula in amount 1-4 wt parts per 100

wt parts copolymer. Technical task of present invention was to work out composition imparting bright color to vulkanizates based thereon and, along with high physicochemical characteristics, manifests elevated heat resistance in strained state and resistance to concentrated nitric acid. The task is solved by using, as vulcanization agent, above-mentioned perfluorodiimidoylamidin of specified formula.

EFFECT: improved physicochemical characteristics and heat and chemical resistance.

2 cl, 3 tbl, 12 ex

RU 2 3 1 9 7 1 7 C 1

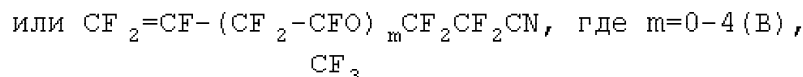
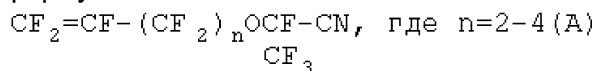
RU 2 3 1 9 7 1 7 C 1

Предлагаемое изобретение относится к области получения резиновых смесей на основе перфорированных сополимеров, содержащих функциональные группы, а именно сополимеров тетрафторэтилена (ТФЭ), перфторалкилвинилового эфира (ПФМВЭ) и перфторалкилвиниловых эфиров, содержащих нитрильную группу.

5 Такие композиции предназначены для использования в химической, нефтеперерабатывающей промышленности и других отраслях техники, где требуются высокие термоагрессивостойкие свойства.

Известна композиция на основе сополимера, содержащего 50-75 мол.% звеньев ТФЭ, 49,8-25,0% звеньев ПФМВЭ и 0,2-5 мол.% звеньев перфторалкилвинилового эфира

10 формул:



включающая в качестве вулканизирующего агента аммониевую соль органической или неорганической кислоты в количестве 0,2-5 мас.ч. на 100 мас.ч. сополимера (Пат. США 5565512, С08F 8/30, опубл. 15.10.96).

20 Композиция может дополнительно содержать наполнитель, например сажу, пигменты, пластификаторы и другие специальные добавки.

Вулканизаты такой композиции обладают высокой прочностью (17,8-22,2 МПа), имеют светло-серую окраску (а в отсутствие сажи - прозрачные). Однако они имеют неудовлетворительные показатели по теплостойкости в напряженном состоянии, так уже при 200°C за 70 часов ОДС составляет 37-49%, и недостаточную стойкость к концентрированной азотной кислоте (набухание в 60% HNO<sub>3</sub> в течение 70 час при 80°C составляет +0,7). Известна композиция на основе тройного сополимера, содержащего 62% ТФЭ, 36,8 мол.% ПФМВЭ и 1,2 мол.% перфторвинилового эфира формул А или В, включающая 0,05-10 мас.ч. на 100 мас.ч. сополимера каталитической системы, в которую входит соединение формулы R'C(OR<sup>2</sup>)NH и его соли, где R' и R - алкил, арил, аралкил, алкенил.

Композиция также может дополнительно содержать технический углерод, фторполимерные наполнители, пластификаторы и другие добавки (Заявка США 2002/0061977, С08 114/18 опубл. 23.05.2002 г.).

35 Вулканизаты на основе такой композиции в отсутствие технического углерода или красителей не имеют серьезного изменения цвета и обладают хорошим комплексом физико-механических свойств. Однако, если ОДС за 22 ч при 300°C может составлять 15,3%, то уже при 330°C за 24 ч она составляет по данным авторов настоящей заявки ≈50-60%. Кроме того, как видно из описания патента, в ненаполненном состоянии прочность вулканизатов составляет всего от 5 до 9 МПа.

Известна композиция резиновой смеси на основе сополимера, содержащего 42-70 мол.% звеньев ТФЭ, 25-55 мол.% звеньев ПФМВЭ, 1-4 мол.% звеньев перфторвинилового эфира формулы А и 1-7 мол.% звеньев перфторвинилового эфира формулы В, включающая в качестве вулканизирующего агента - бис 4 4'-диокси-3,3

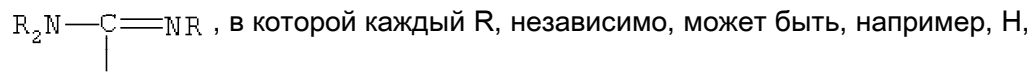
45 диаминодифенилгексафторпропан 1,5 в количестве 1 мас.ч. на 100 мас.ч. сополимера.

Композиция может дополнительно содержать наполнитель, например сажу (Пат. России 2137781, С08F 214/26, приор. от 05.08.98).

Вулканизаты на основе такой композиции хорошо перерабатываются на стандартном оборудовании и имеют хорошие физико-механические свойства. Недостатками данной композиции является то, что вулканизаты даже в ненаполненном состоянии имеют существенную окраску и обладают недостаточно высокой теплостойкостью в напряженном состоянии, так, если за 24 часа при 275°C ОДС колеблется в рамках 12-15%, то уже при 300°C, по данным авторов настоящей заявки, оно составляет 26-51%, кроме того

вулканизаты такой композиции обладают недостаточно высокой стойкостью к концентрированной азотной кислоте.

Наиболее близким аналогом по технической сущности является композиция резиновой смеси на основе сополимера тетрафторэтилена, перфторметилвинилового эфира и одного  
5 или более перфторалкилвинилового эфира, содержащего циано-группу, включающая амидинсодержащий вулканизирующий агент общей формулы X-Y-(Z)<sub>n</sub>, где X-группа формулы

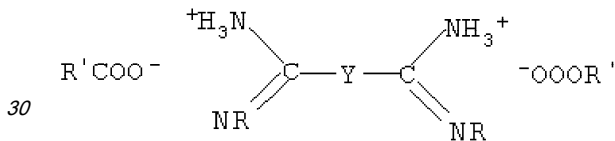


10 необязательно замещенная алкильная, алкенильная, арильная или алкениларильная группа, Y - ковалентная связь или связующая группа, Z - это H или группа формулы I, который может таким же, как X, или отличаться от него, n=1 - 3, в количестве 0,1-10 мас.ч. на 100 мас. частей сополимера.

15 Композиция также может содержать наполнитель, например сажу, в количестве 1-70 мас.ч. на 100 мас.ч. сополимера и дополнительное вулканизирующее вещество, например аммонийобразующие соединения, замещенные или незамещенные производные триазина, пероксиды, бис-аминофенолы, бис-амидооксиды, оловоорганические соединения (US 2004/0072959 A1, приоритет от 11.10.02, C08F8/00, C08K 5/00).

20 Вулканизаты данной композиции обладают хорошими физико-механическими показателями и стойкостью к азотной кислоте, однако их теплостойкость в напряженном состоянии недостаточно высока, так по данным, приведенным в описании заявки, уже при 300°C ОДС может составлять 58%. По данным авторов настоящей заявки при воспроизведении примеров 2 и 3 ОДС полученных вулканизатов при 330°C составила 80-  
25 85%.

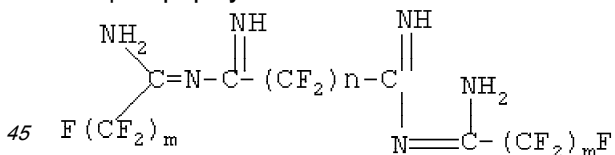
Следует также отметить, что использование в качестве вулканизирующего агента солей структуры



30 может вызывать коррозию технологического оборудования, так как последние при вулканизации при температуре выделяют кислоты формулы R'COOH.

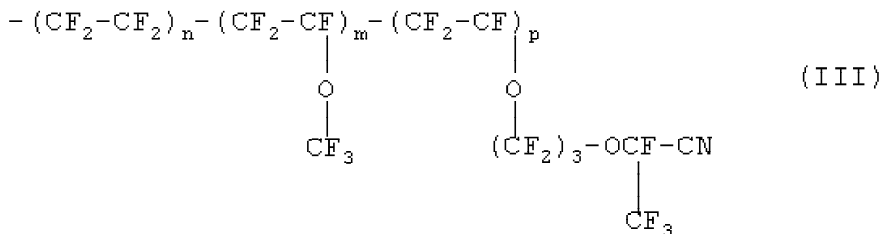
35 Задачей изобретения является разработка композиции, вулканизаты на основе которой имеют светлую окраску и наряду с высокими физико-механическими показателями и стойкостью к концентрированной азотной кислоте обладают повышенной теплостойкостью в напряженном состоянии.

40 Поставленная задача достигается тем, что в композиции на основе тройного или четвертичного сополимера ТФЭ и перфторалкилвиниловых эфиров, содержащих циано-группу, в качестве вулканизирующего агента используют перфтордиимидамидин (ДФИА) общей формулы:

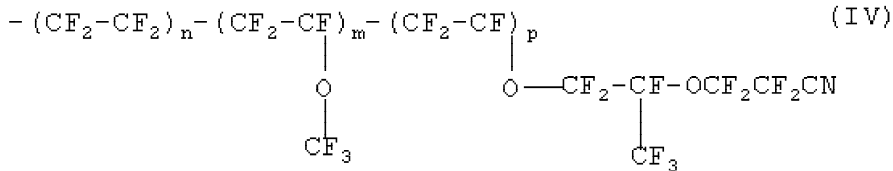


45 где n=2-8, m=2-8 в количестве 1-4 мас.ч на 100 мас.ч сополимера.

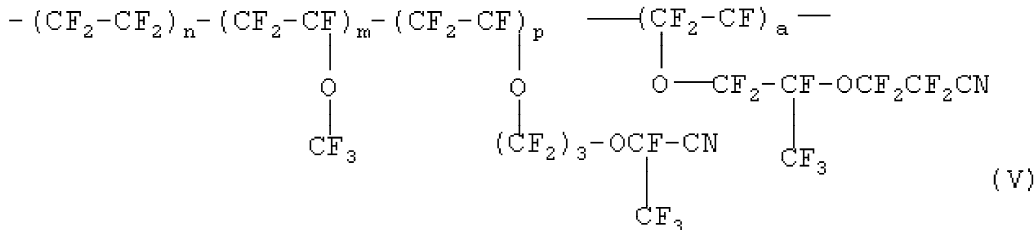
В качестве основы композиции используют тройные или четверные полимеры на основе ТФЭ и перфторалкилвиниловых эфиров, содержащих циано-группу, сополимеры  
50 следующих формул:



где m=42-70 мол.%, n=25-55 мол.%, p=1-5 мол.%

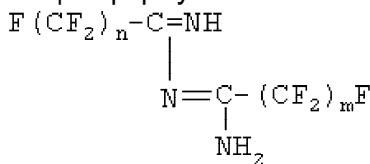


где m=42-70 мол.%, n=25-55 мол.%, p=1-5 мол.%



где m=42-70 мол.%, n=25-55 мол.%, p=1-4 мол.%, a=1-7 мол.%

Композиция также может содержать соагент (ускоритель) вулканизации и наполнитель. В качестве ускорителя вулканизации используют моноперфторимидамыдины (ПИА) общей формулы:



где n, m=2-8 в количестве 1-4 мас.ч. на 100 мас.ч. сополимера.

В качестве наполнителя могут быть использованы, например, сажа марки N 990 (ГОСТ 7885), аэросил, марки R 972 в количестве 5-25 мас.ч. на 100 мас.ч. сополимера. Сополимеры получают по известным методикам, описанным, например, в пат. России 2137781, пат США 4281092.

Смешение проводят в резиносмесителях закрытого типа или на вальцах при температуре валков 20-25°C.

Сначала подают полимер, а затем вулканизирующий агент и другие добавки. Вулканизацию проводят в две стадии, сначала в прессе при 160-180°C в течение 30 мин при отсутствии соагента вулканизации и 10-15 мин при его использовании, а затем в термостате при ступенчатом подъеме температуры от 30°C до 280°C в течение 38-40 час. Используемые в качестве вулканизирующего агента диимидамыдины и соагенты вулканизации моноимидамыдины получают по известной методике (Thomas Croft and I.L.Zollinger, hid. Eng. Chem. Prod. Res. Develop V13, N2, 1974).

Испытания вулканизатов проводят по следующим ГОСТ:

Упругопрочностные показатели - по ГОСТ 270 - 75

Твердость по Шору - по ГОСТ 263 - 75

Накопление относительной остаточной деформации сжатия при 250, 300, 330°C в течение 24 час при 20% сжатии - по ГОСТ 9.029 - 74

Стойкость к действию азотной кислоты оценивают по коэффициенту набухания по объему (%) после погружения в раствор 60% HNO<sub>3</sub> при 80°C в течение 70 час.

Нижеприведенные примеры иллюстрируют данное изобретение:

Пример 1

На вальцах при температуре валков 25°C проводят смешение 100 мас.ч. сополимера

формулы V, где n=42 мол.%, m=54,2 мол.%, p=1 мол.%, a=2,8 мол.% и 3 мас.ч. ДПИА формулы I, где n=6, m=6 в течение 10 мин.

Полученную смесь подвергают вулканизации сначала в прессе в течение 30 мин при 180°C, а затем в термостате при °C в течение 38 час.

5 Для удобства рассмотрения составы композиций по примеру 1 и всех последующих примеров сведены в таблицу 1 (примеры 1-8), там же приведены контрольные примеры для аналога (примеры 9-12). Результаты испытаний полученных вулканизатов приведены в таблицах 2-3. Вулканизаты, не содержащие сажи, прозрачны и имеют бежевую окраску.

10 Таким образом, как видно из данных, приведенных в таблицах, предлагаемая композиция дает вулканизаты, имеющие наряду с высоким комплексом свойств как в наполненном, так и не в наполненном состоянии, и обладает высокой стойкостью к азотной кислоте, улучшенной ОДС. Не наполненные сажей вулканизаты имеют светлую окраску.

15

20

25

30

35

40

45

50

Таблица 1

Состав композиции

Состав композиции	№ примеров												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Сополимер, мас.ч	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Состав сополимера, мол. %	(V) где n=42 m=54,2 p=1 a=2,8	(V) где n=50 m=42 p=1 a=7	(IV) где n=68 m=30,0 p=2	(III) где n=62 m=36,8 p=1,2	(V) где n=70 m=25 p=4 a=1	(IV) где n=60 m=35 p=5	(V) где n=42 m=53 p=4 a=1	(III) где n=42 m=55 p=3	(V) где n=70 m=25 p=4 a=1	(V) где n=42 m=54,2 p=1 a=2,8	(V) где n=70 m=25 p=4 a=1	(V) где n=70 m=25 p=4 a=1	(V) где n=50 m=42 p=1 a=7
Вулканизирующий агент, ДШИА, мас.ч	3	1	4	3	2	2	4	-	-	-	-	-	
Состав ДШИА	n=6 m=6	n=8 m=2	n=7 m=3	n=6 m=6	n=2 m=8	n=6 m=6	n=6 m=4	n=3 m=7	-	-	-	-	
Вулканизирующий агент, БОАР, мас.ч	-	-	-	-	-	-	-	-	3	1	4	2	
Соагент вулканизации, ПИА, мас.ч	-	-	-	2	4	-	1	-	-	-	-	-	
Состав ПИА	-	-	-	n=8 m=2	n=6 m=6	-	n=2 m=8	-	-	-	-	-	
Сажа N990, мас.ч	-	-	-	-	15	20	25	-	-	-	25	-	
Аэросил R972, мас.ч	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	5	

Таблица 2

Физико - механические свойства вулканизатов

Свойства	№ примера											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Модуль при 100 % удлинении, МПа	2,7	2,2	3,1	2,9	10,1	10,3	10,6	6,6	2,1	1,9	10,1	6,1
Прочность при растяжении, МПа	12,1	13,0	12,0	12,3	17,1	18,35	18,49	15,2	10,1	9,8	18,1	15,0
Относительное удлинение, %	310	380	320	310	270	250	220	270	195	210	140	180
Твердость по Шору	73	60	63	71	82	80	82	85	73	71	86	80
Стойкость к HNO <sub>3</sub> (60 %, 80 °С, 70ч)	0,12	0,13	0,2	0,15	0,12	0,13	0,14	0,12	0,75	0,55	0,70	0,65

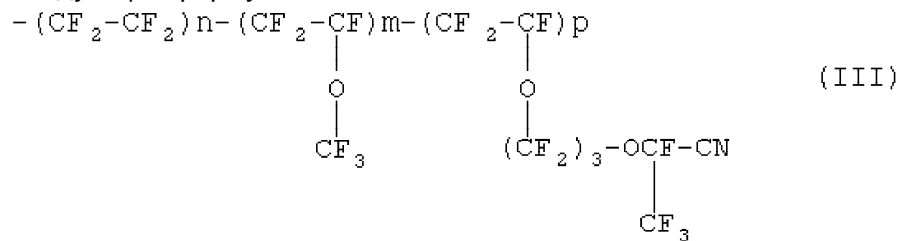
Температура, °С	№ примера											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
300	10	9	9	8	13	15	15	12	26	31	51	45
330	22	23	21	22	29	30	33	27	49	66	92	81

Формула изобретения

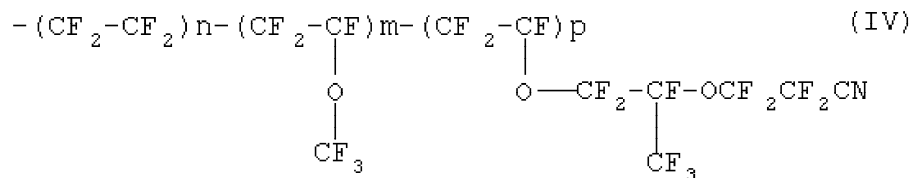
1. Композиция резиновой смеси на основе тройного или четвертичного сополимера



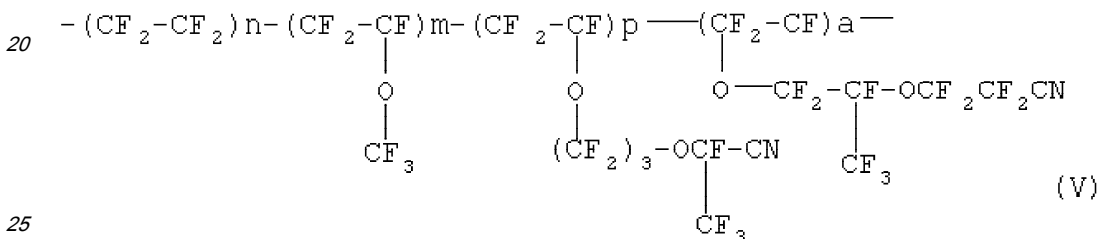
тетрафторэтилена и перфторалкилвиниловых эфиров, включающих цианогруппу, следующих формул:



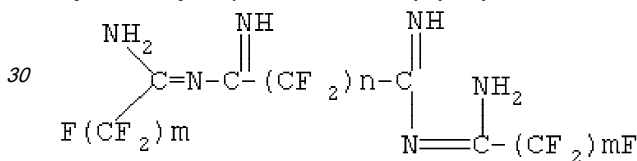
10 где m=42-70 мол.%, n=25-55 мол.%, p=1-5 мол.%;  
или



20 где m=42-70 мол.%, n=25-55 мол.%, p=1-5 мол.%;  
или



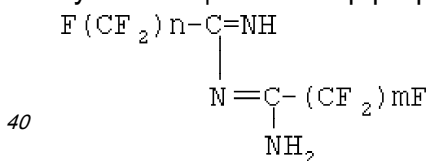
30 где m=42-70 мол.%; n=25-55 мол.%; p=1-4 мол.%; a=1-7 мол.%, включающая в качестве вулканизирующего агента перфтордиимидоиламидины общей формулы:



где n=2-8, m=2-8,

в количестве 1-4 мас.ч. на 100 мас.ч. сополимера.

35 2. Композиция по п.1, заключающаяся в том, что она дополнительно содержит соагент вулканизации моноперфторимидоиламидин формулы:



где n=2-8, m=2-8.

45

50