



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 426 T2** 2007.05.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 512 674 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 426.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 027 111.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **01.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.03.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 69/36** (2006.01)

**C07C 67/14** (2006.01)

**C08K 5/09** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**415552                      08.10.1999                      US**

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Jing, Naiyong, St. Paul, MN 55133-3427, US; Kolb, Brant, St. Paul, MN 55133-3427, US; Kolb, Robert, St. Paul, MN 55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **Fluoropolymerzusammensetzung mit Organo-Onium-Verbindungen und blockierten Oxalaten**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Härter für Fluorpolymere und härtbare Fluorpolymer-Zusammensetzungen. In einer anderen Erscheinungsform betrifft die vorliegende Erfindung das verzögerte Härten von Fluorpolymer-Zusammensetzungen.

**[0002]** Fluorkohlenstoff-Elastomere sind synthetische elastomere Polymere mit einem hohen Fluorgehalt – siehe zum Beispiel W. M. Grootaert u.a., Fluorinated Elastomers 8, KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 990 bis 1005 (4. Auflage 1993). Fluorkohlenstoff-Elastomere, insbesondere die Copolymere des Vinylidenfluorids mit anderen ethylenisch ungesättigten halogenierten Monomeren wie Hexafluorpropen ( $C_3H_6$ ), sind zu den Polymeren der Wahl für Hochtemperaturanwendungen wie Versiegelungen, Dichtungen und Auskleidungen geworden. Diese Fluorpolymere weisen vorteilhafte Eigenschaften gegen aggressive Umgebungen wie Lösungsmittel, Gleitmittel und Oxidations- oder Reduktionsmittel auf. Außerdem können diese Polymere kompondiert und gehärtet werden, so dass sie eine hohe Zugfestigkeit, eine gute Reißfestigkeit und einen geringen Druckverformungsrest aufweisen.

**[0003]** Derzeit verwendete Härter für Fluorpolymere sind z.B. aromatische Polyhydroxyverbindungen wie Polyphenole, welche in Kombination mit bestimmten Vulkanisationsbeschleunigern wie Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumverbindungen verwendet werden. Diese Verbindungen werden zum Beispiel in den US-Patentschriften 4,882,390 (Grootaert u.a.); 4,912,171 (Grootaert u.a.) und 5,086,123 (Guenther u.a.) beschrieben.

**[0004]** Gemäß herkömmlichen Härtingsverfahren werden die gewünschten Mengen der Kompoundierungsbestandteile und andere herkömmliche Zusatzstoffe oder Bestandteile der unvulkanisierten Fluorkohlenstoff-Elastomermischung zugegeben und damit innig vermischt oder kompondiert, indem irgendeine der gewöhnlichen Gummi-Mischvorrichtungen wie Banbury-Mischer, Walzenmühlen oder andere bequeme Mischvorrichtungen angewendet wird. Die Kompoundmasse und die Zusatzstoffe werden während des Mischens über die Fluorkohlenstoffmischung verteilt, wobei während dieser Periode die Temperatur des Gemisches typischerweise nicht über etwa 120°C steigt. Das Härtingsverfahren umfasst typischerweise entweder das Einspritzen (Spritzgießen) des kompondierten Gemisches in eine heiße Form oder das Pressen (Formpressen) des kompondierten Gemisches in eine Form, zum Beispiel eine Kavität oder ein Spritzpresswerkzeug, gefolgt von einer Ofenhärtung (Nachhärtung).

**[0005]** Viele herkömmliche Fluorpolymer-Zusammensetzungen neigen zu einem „Anvulkanisierungsverhalten“, also der vorzeitigen Vernetzung oder teilweisen Härtung der Zusammensetzung, wenn sie erhöhten Temperaturen oder Bedingungen hoher Scherbeanspruchung ausgesetzt wird. Dieses „Anvulkanisierungsverhalten“ wird insbesondere betont, wenn das Fluorpolymer spritzgegossen wird, wobei das Anvulkanisieren dadurch gekennzeichnet ist, dass eine vorzeitige Härtungsauslösung vor und während des Einspritzens der kompondierten Zusammensetzung in eine Form auftritt. Dies kann eine uneinheitliche Härtung des Fluorpolymers verursachen und führt zu schlechten physikalischen Eigenschaften.

**[0006]** Der Punkt der Härtungsauslösung kann für spritzgegossene Fluorpolymere als die Zeit definiert werden, nach welcher das kompondierte Fluorpolymer Spritzgieß-Bedingungen ausgesetzt wird (also nach dem Einführen in einen Spritzzylinder bei einer Temperatur von etwa 70°C bis 90°C und/oder während des Einspritzens der Kompoundmasse in die Form unter hoher Scherbeanspruchung bei Temperaturen zwischen etwa 180°C und 200°C), wenn die härtende Kompoundmasse zu gelieren oder zu härten beginnt. Solch eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere die entsprechende Erhöhung der Viskosität, kann die Verarbeitungs-Effizienz deutlich verringern, indem die Einspritzfähigkeit des kompondierten Gemisches in eine Form behindert wird. Durch Anvulkanisierungsphänomene werden auch große Mengen an Abfallprodukten erzeugt; weil ein gehärtetes Fluorpolymer sehr schwierig wieder aufzubereiten ist, muss jedes Fluorpolymer, das außerhalb der Formkavität härtet gewöhnlich weggeworfen werden.

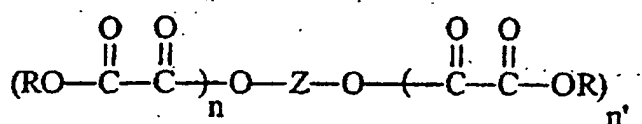
**[0007]** Somit besteht ein Bedarf für Fluorpolymer-Härter, welche eine Zusammensetzung mit einer verbesserten Anvulkanisierungssicherheit und Endprodukte mit verbesserten physikalischen Eigenschaften bereitstellen.

**[0008]** In einer Erscheinungsform stellt die vorliegende Erfindung härtbare Fluorpolymer-Zusammensetzungen bereit, umfassend das Reaktionsprodukt aus: (a) einem fluorhaltigen Polymer oder einer Mischung aus fluorhaltigen Polymeren, welche jeweils copolymerisierte Einheiten umfassen, welche aus einem oder mehreren fluorhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren stammen; (b) eine Organo-Onium-Verbindung und (c)

ein Oxalat-blockiertes Vernetzungsmittel.

**[0009]** In einer anderen Erscheinungsform stellt die Erfindung ein Verfahren zur Härtung eines Fluorpolymers bereit, welches die folgenden Schritte umfasst: (a) Mischen einer Organo-Onium-Verbindung und einer Oxalat-blockierten Verbindung in das Fluorpolymer, um eine härtbare Fluorpolymer-Zusammensetzung zu bilden, wobei die Onium- und die Oxalat-blockierte Verbindung in ausreichender Menge vorliegen, um das Fluorelastomer in dem gewünschten Maße zu vernetzen, und (b) Erhitzen der härtbaren Fluorpolymer-Zusammensetzung auf eine Temperatur von etwa 180°C bis 210°C für eine ausreichende Zeit, um das Fluorpolymer zu vernetzen.

**[0010]** In einer anderen Ausführungsform stellt die Erfindung eine Stoffzusammensetzung bereit, umfassend eine Oxalat-blockierte Verbindung der Formel



wobei Z eine Aryl- oder Polyarylgruppe ist;

R eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe ist; und

n und n' jeweils unabhängig als 0 oder 1 gewählt werden, mit der Maßgabe, dass, wenn entweder n oder n' 0 ist, der entsprechende Teil der Z-Komponente einen endständigen Wasserstoff aufweist (d.h., die entsprechende Endgruppe ist -Z-OH) oder ein endständiges Metall- oder Nichtmetall-Kation aufweist.

**[0011]** Die Kombinationen einer Organo-Onium-Verbindung und der Oxalat-Härter der vorliegenden Erfindung bieten eine verbesserte Verarbeitungskontrolle bei der Härtung von Fluorpolymer-Zusammensetzungen und bei der Bildung von Gegenständen, die daraus abgeleitet werden, ohne die physikalischen Eigenschaften jener gehärteten Zusammensetzungen und Gegenstände negativ zu beeinflussen.

**[0012]** Die Verwendung eines Oxalat-blockierten Vernetzungsmittels gemäß den Lehren der Erfindung, entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln, führt zu einer verbesserten Anvulkanisierungssicherheit härtbarer Fluorpolymere, indem eine verzögerte Härtung bei Vor-Formgebungstemperaturen unterhalb etwa 150°C und eine schnelle Härtung bei Formgebungstemperaturen von etwa 180°C bis etwa 210°C ermöglicht wird. Die Fähigkeit, diesen Härtungsmechanismus außerhalb der Form (wo die Temperatur des Gemisches typischerweise nicht 150°C überschreitet) deutlich zu verzögern, verringert deutlich die Wahrscheinlichkeit eines starken Anvulkanisierungsverhaltens und verringert demzufolge die damit zusammenhängenden Verarbeitungsschwierigkeiten. Eine solche Fähigkeit ermöglicht zum Beispiel das Erhitzen der Kompondmasse in einem Kaltkanal-Spritzgießverfahren ohne Anvulkanisierung, wodurch die erzeugte Abfallmenge verringert wird, während gleichzeitig die Stückzeiten verringert werden.

**[0013]** Unter den Polymeren, die gemäß der vorliegenden Erfindung kompondiert werden können, befinden sich im Allgemeinen die Fluorpolymere, deren copolymerisierte Einheiten von einem oder mehreren der folgenden Fluoromonomere stammen: Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Hexafluorpropen, Chlortrifluorethylen, 2-Chlorpentafluorpropen, fluorierte Vinylether, fluorierte Allylether, Tetrafluorethylen, 1-Hydropentafluorpropen, Dichlordifluorethylen, Trifluorethylen und Mischungen davon. Diese Fluoromonomere können auch mit anderen Verbindungen, wie z.B. mit anderen Monomeren mit Härtungsstelle (zum Beispiel bromhaltigen Monomeren oder perfluorierten Monomeren wie Perfluorbenzylvinylether) oder mit nicht fluorierten Alpha-Olefin-Comonomeren (zum Beispiel Ethylen oder Propylen), copolymerisiert werden. Bevorzugte Fluorpolymere sind Copolymere des Vinylidenfluorids und mindestens einem endständig ethylenisch ungesättigten Fluoromonomer, welches mindestens einen Fluoratom-Substituenten an jedem Doppelbindungs-Kohlenstoffatom enthält, wobei jedes Kohlenstoffatom des Fluoromonomers nur mit Fluor und gegebenenfalls mit Chlor, Wasserstoff, einem niederen Fluoralkylrest oder einem niederen Fluoralkoxyrest substituiert ist.

**[0014]** Fluorpolymer-Copolymere gemäß der oben beschriebenen Art sind kommerziell als ungefüllte Copolymermischung zum Beispiel unter der Marke „Fluorel“ von Dyneon LLC, Saint Paul, MN, erhältlich. Geeignete Produkte dieser Linie sind z.B. THV™ 200 und Fluorel™ FC-2230, FC-2145, FC-2178 und FC-2211. Andere kommerziell erhältliche Produkte sind z.B. Fluorpolymere, die unter der Marke „Viton“ verkauft werden.

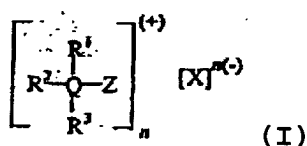
**[0015]** Die Organo-Onium-Verbindung, welche mit dem fluorhaltigen Polymer vermischt wird, kann als Vulkanisierungsbeschleuniger fungieren. Wie auf dem Fachgebiet bekannt ist, ist ein Organo-Onium die konjugierte

Säure einer Lewis-Base (zum Beispiel Phosphan, Amin, Ether und Sulfid) und kann durch Reaktion der Lewis-Base mit einem geeigneten Alkylierungsmittel (zum Beispiel einem Alkylhalogenid oder Acylhalogenid) gebildet werden, was zu einer Ausweitung der Valenz des Elektronendonator-Atoms der Lewis-Base und zu einer positiven Ladung auf der Organo-Onium-Verbindung führt. Viele der Organo-Onium-Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten mindestens ein Heteroatom, also ein Nicht-Kohlenstoffatom wie N, P, S, O, welches an organischen oder anorganischen Komponenten gebunden ist. Eine Klasse quartärer Organo-Onium-Verbindungen, welche in der vorliegenden Erfindung besonders nützlich sind, umfasst im Groben relativ positive und relativ negative Ionen, wobei ein Phosphor, Arsen, Antimon oder Stickstoff im Allgemeinen das Zentralatom des positiven Ions bildet und das negative Ion ein organisches oder anorganisches Anion (zum Beispiel Halogenid, Sulfat, Acetat, Phosphat, Phosphonat, Hydroxid, Alkoxid, Phenoxid, Bisphenoxid usw.) sein kann.

**[0016]** Viele der Organo-Onium-Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind beschrieben und auf dem Fachgebiet bekannt. Siehe zum Beispiel die US-Patentschriften 4,233,421 (Worm); 4,912,171 (Grootaert u.a.); 5,086,123 (Guenthner u.a.) und 5,262,490 (Kolb u.a.). Repräsentative Beispiele sind die folgenden einzeln aufgelisteten Verbindungen und Mischungen davon:

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid  
 Tributylallylphosphoniumchlorid  
 Tributylbenzylammoniumchlorid  
 Tetrabutylammoniumbromid  
 Triarylsulfoniumchlorid  
 8-Benzyl-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceniumchlorid  
 Benzyltris(dimethylamino)phosphoniumchlorid  
 Benzyl(diethylamino)diphenylphosphoniumchlorid.

**[0017]** Eine andere Klasse von Organo-Oniums, welche in der Praxis der vorliegenden Erfindung Verwendung findet, umfasst säurefunktionelle Oniums, welche durch die folgende Formel I dargestellt werden können:



wobei

Q ein Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon ist;

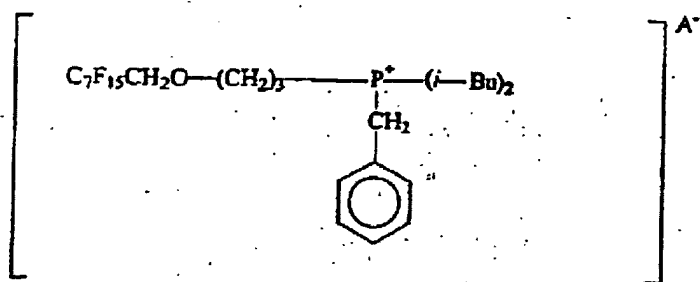
Z eine substituierte oder unsubstituierte cyclische oder acyclische Alkylgruppe mit von 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen sein kann, welche eine endständige Gruppe der Formel -COOA aufweist, wobei A ein Wasserstoffatom oder Metallkation ist, oder Z ist eine Gruppe der Formel  $CY_2-COOR'$ , wobei Y ein Wasserstoff- oder Halogenatom ist, oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe mit von 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist, welche gegebenenfalls ein oder mehrere Ketten-Heteroatome enthalten können, und wobei R' ein Wasserstoffatom, ein Metallkation, eine Alkylgruppe oder ein acyclisches Anhydrid ist, zum Beispiel eine Gruppe der Formel -COR, wobei R eine Alkylgruppe ist oder eine Gruppe ist, die selbst ein Organo-Onium enthält (was also ein Bis-Organo-Onium ergibt); vorzugsweise ist R<sup>1</sup> Wasserstoff; Z kann auch eine substituierte oder unsubstituierte cyclische oder acyclische Alkylgruppe mit von 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen sein, welche eine endständige Gruppe der Formel -COOA aufweist, wobei A ein Wasserstoffatom oder Metallkation ist; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkenyl oder irgendeine Kombination davon sind; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> können jeweils mit Chlor, Fluor, Brom, Cyano, -OR'' oder -COOR'' substituiert sein, wobei R'' ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Aryl, Alkyl oder Alkenyl ist, und jedes Paar der R<sup>1</sup>-, R<sup>2</sup>- und R<sup>3</sup>-Gruppen kann miteinander und mit Q verbunden sein, um einen heterocyclischen Ring zu bilden; eine oder mehrere der R<sup>1</sup>-, R<sup>2</sup>- und R<sup>3</sup>-Gruppen können auch die Gruppe der Formel Z sein, wobei Z wie oben definiert ist;

X ein organisches oder anorganisches Anion ist (zum Beispiel Halogenid, Sulfat, Acetat, Phosphat, Phosphonat, Hydroxid, Alkoxid, Phenoxid oder Bisphenoxid); und

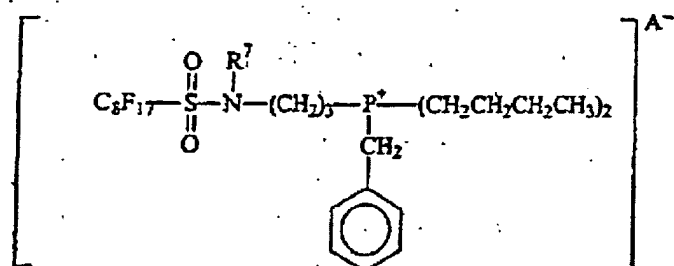
n eine Zahl gleich der Valenz des Anions X ist.

**[0018]** Eine andere Klasse nützlicher Organo-Onium-Verbindungen umfasst jene mit einer oder mehreren fluorierten Alkyl-Seitengruppen. Im Allgemeinen sind die nützlichsten solcher fluorierten Onium-Verbindungen in US-Patentschrift 5,591,804 (Coggio u.a.) offenbart. Repräsentanten dieser nützlichen Klasse von Onium-Verbindungen sind die folgenden:

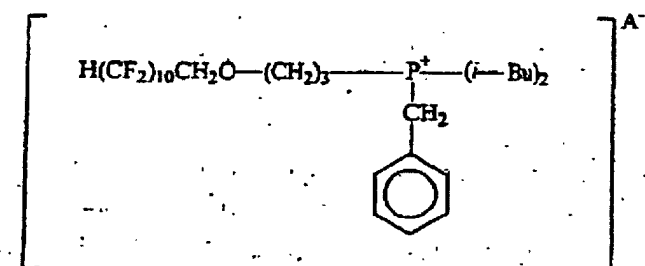
(II)



(III)

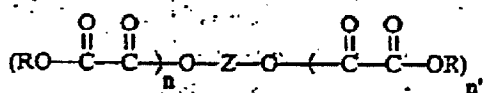


(IV)

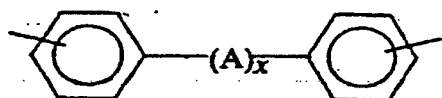


[0019] Nützliche Oxalat-blockierte Verbindungen, welche als Vernetzungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, haben die folgende Formel:

(V)



wobei Z eine Aryl- oder Polyarylgruppe ist und vorzugsweise eine Polyphenylgruppe der folgenden Formel ist:



wobei A ein bifunktioneller aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen oder ein Thio-, Oxy-, Carbonyl- oder Sulfonylrest ist, A gegebenenfalls mit mindestens einem Chlor- oder Fluoratom substituiert ist, und x 0 oder 1 ist;

R eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe ist; und

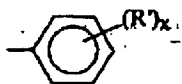
n und n' jeweils unabhängig als 0 oder 1 gewählt werden, mit der Maßgabe, dass, wenn entweder n oder n' 0 ist, der entsprechende Teil der Z-Komponente einen endständigen Wasserstoff aufweist (d.h., die entsprechende Endgruppe ist -Z-OH) oder ein endständiges Metall- oder Nichtmetall-Kation aufweist.

[0020] Vorzugsweise ist A ein bifunktioneller aliphatischer Rest oder ein bifunktioneller perfluoraliphatischer Rest.

[0021] In Oxalat-blockierten Verbindungen, die in den oben beschriebenen Formulierungen nützlich sind,

kann jede abgebildete -R-Gruppe unabhängig als eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, wie z.B. jene Arylsubstituentengruppen gemäß der unten stehenden Formel VI, gewählt werden:

(VI)



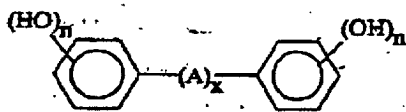
wobei x eine Zahl von 1 bis 4 ist und wobei R' Wasserstoff, ein Halogenatom oder ein Acyl-, Aryl-, Polyaryl- (an den aromatischen Ring kondensiert oder davon separiert) oder Alkylsubstituent (oder irgendeine Kombination davon) ist, von welchen die letzteren drei fluoriert sein können, vorzugsweise aber nicht fluoriert sind, und geradkettig, verzweigt, cyclisch sein können. Die -R'-Gruppe kann gegebenenfalls ein oder mehrere Ketten-Heteroatome, also Nicht-Kohlenstoffatome wie Stickstoff oder Sauerstoff, enthalten. Die obige Formel ist so zu verstehen, dass die konstituierende -R'-Gruppe relativ zu der Bindung, durch welche der Ring mit der Oxalatgruppe verbunden ist, die in Formel V abgebildet ist, in jeder Position in dem Ring angebracht sein kann.

**[0022]** Nützliche Alkylgruppen (R in der obigen Formel) sind z.B. Alkylgruppen mit von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die Alkylgruppen können cyclisch oder acyclisch, linear oder verzweigt, fluoriert oder nicht fluoriert sein, können unsubstituiert sein oder können mit einer Arylgruppe oder einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert sein und können ein oder mehrere Ketten-Heteroatome enthalten. Bevorzugte Alkyl- und substituierte Alkylgruppen sind z.B. Ethyl, Propyl und Isopropyl.

**[0023]** Es versteht sich, dass die Oxalat-blockierten Verbindungen oligomerisierte Oxalate sein können. So gebildete oligomere Oxalate sind auch in der Praxis der Erfindung nützlich und sollen von deren Umfang umfasst sein. Es versteht sich ferner, dass die oben abgebildeten Oxalat-blockierten Vernetzungsmittel nur einen Oxalatsubstituenten aufweisen können, und wo mehr als ein Oxalatsubstituent vorliegt, kann dieser Substituent derselbe sein oder kann in der Struktur von dem oder den anderen vorliegenden Substituenten verschieden sein. Es versteht sich auch, dass die Zusammensetzungen der Erfindung eine oder mehrere Oxalat-blockierte Verbindungen enthalten können oder eine Mischung aus einer oder mehreren Oxalat-blockierten Verbindungen und einem oder mehreren Vernetzungsmitteln enthalten können.

**[0024]** Eine Art eines herkömmlichen Vernetzungsmittels für eine Fluorkohlenstoff-Elastomermischung, welches in Kombination mit einem Oxalat-blockierten Vernetzungsmittel der Erfindung verwendet werden kann, ist eine Polyhydroxyverbindung. Die Polyhydroxyverbindung kann in ihrer freien Form oder Nicht-Salzform oder als anionischer Teil des gewählten Organo-Onium-Beschleunigers verwendet werden. Das Vernetzungsmittel kann irgendeine jener Polyhydroxyverbindungen sein, die auf dem Fachgebiet dafür bekannt sind, für Fluorpolymere als Vernetzungsmittel oder Härtings-Hilfsmittel zu wirken, wie jene Polyhydroxyverbindungen, die in den US-Patentschriften 3,876,654 (Pattison) und 4,233,421 (Worm) offenbart sind. Beispielhafte aromatische Polyhydroxyverbindungen sind die folgenden: Di-, Tri- und Tetrahydroxybenzole, Naphthaline und Anthracene, und Bisphenole der folgenden Formel:

(VII)



wobei A ein bifunktioneller aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen ist, oder ein Thio-, Oxy-, Carbonyl- oder Sulfonylrest, A gegebenenfalls mit mindestens einem Chlor- oder Fluoratom substituiert ist, x 0 oder 1 ist, n 1 oder 2 ist und jeder aromatische Ring der Polyhydroxyverbindung gegebenenfalls mit mindestens einem Chlor-, Fluor- oder Bromatom oder mit einem Carboxyl- oder einem Acylrest (zum Beispiel -COR, wobei R H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylgruppe ist) oder einem Alkylrest mit zum Beispiel 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert ist. Die obige Bisphenolformel ist so zu verstehen, dass die -OH-Gruppen in jedem Ring in jeder Position (in jeder anderen Position als Nummer 1) angebracht sein können. Es werden auch Mischungen zweier oder mehrerer dieser Verbindungen verwendet.

**[0025]** Eines der nützlichsten und am verbreitetsten verwendeten aromatischen Polyphenole der obigen Formel ist 4,4'-Hexafluorisopropylidenylbisphenol, besser als Bisphenol AF bekannt. Die Verbindungen 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (auch bekannt als Bisphenol S) und 4,4'-Isopropylidenylbisphenol (auch bekannt als Bisphenol A) werden in der Praxis auch breit verwendet.

**[0026]** Andere Klassen von Vernetzungsmitteln, die in den Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden können, sind die Carbonat-blockierten Verbindungen, die in US-Patentschrift 5,728,773 beschrieben sind, und die Monohydroxyfunktionellen Phenolverbindungen, die in US-Patentschrift 5,756,588 beschrieben sind.

**[0027]** Fluoroaliphatische Sulfonamide können den Zusammensetzungen der Erfindung auch zugegeben werden, u.a. jene der Formel  $R_fSO_2NHR''$ , wobei  $R''$  ein Alkylrest mit zum Beispiel von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R_f$  ein fluoroaliphatischer Rest ist, wie z.B. ein Perfluoralkylrest, zum Beispiel  $C_nF_{2n+1}$ , wobei  $n$  1 bis 20 ist, oder ein Perfluorcycloalkylrest, zum Beispiel  $C_nF_{2n-1}$ , wobei  $n$  3 bis 20 ist; solche Verbindungen sind zum Beispiel in US-Patentschrift 5,086,123 (Guenther u.a.) beschrieben. Das fluoroaliphatische Sulfonamid ist vorzugsweise ein Perfluoralkylsulfonamid und kann als getrennte Verbindung oder als Anion der Organo-Onium-Verbindung zugegeben werden.

**[0028]** Füllstoffe können mit der Fluorpolymermischung vermischt werden, um die Formgebungseigenschaften und andere Eigenschaften zu verbessern. Wenn ein Füllstoff verwendet wird, dann kann er dem Vulkanisierungsrezept in Mengen von bis zu etwa 100 Teilen je hundert Gewichtsteilen der Mischung zugegeben werden, vorzugsweise von etwa 15 bis 50 Teilen je hundert Gewichtsteilen der Mischung. Beispiele für Füllstoffe, welche verwendet werden können, sind verstärkende Thermalruße oder Ofenruße oder nichtschwarze Pigmente mit relativ geringen Verstärkungseigenschaften wie Tone und Baryte.

**[0029]** Die Härtungsbeschleuniger und das oder die Vernetzungsmittel können der ungehärteten Polymermischung in Form fein verteilter Feststoffe oder als Lösungen in Alkohol oder Keton-Lösungsmittel zugegeben werden, indem die Materialien in die ungefüllte Polymermischung gemischt werden. Derart vermischt kann die ungefüllte Mischung im Allgemeinen für lange Zeit bei Raumtemperatur gelagert werden.

**[0030]** Vor dem Härten wird ein Säure-Akzeptor zu der ungefüllten Mischung gemischt, wonach die Lagerzeit der Mischung begrenzt ist. Die Säure-Akzeptoren können anorganische oder Mischungen aus anorganischen und organischen sein. Beispiele anorganischer Akzeptoren sind Magnesiumoxid, Bleioxid, Calciumoxid, Calciumhydroxid, zweiwertiges Bleiphosphit, Zinkoxid, Bariumcarbonat, Strontiumhydroxid, Calciumcarbonat usw. Organische Akzeptoren sind z.B. Epoxide, Natriumstearat und Magnesiumoxalat. Die bevorzugten Säure-Akzeptoren sind Magnesiumoxid und Calciumhydroxid. Die Säure-Akzeptoren können einzeln oder in Kombination verwendet werden und werden vorzugsweise in Mengen im Bereich von etwa 2 bis 25 Teilen je 100 Gewichtsteilen der ungefüllten Polymermischung verwendet. Alle Komponenten des Härtungssystems können vor ihrem Einbau in die ungefüllte Polymermischung eingemischt werden, ohne den Umfang der Erfindung zu verlassen.

**[0031]** Das oder die Vernetzungsmittel (also die gewählte Gesamtmenge an Aryl-, Alkyl- oder Allyloxalat gegebenenfalls zusammen mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln) und des Oniumsalzes liegen in der Zusammensetzung in solchen relativen Mengen vor, dass die gewünschte Härtung und/oder Formtrennung der Zusammensetzung erzielt wird, wenn sie mit einem Säure-Akzeptor vermischt wird. Beispielhafte Anteile der Komponenten des Härtungssystems sind die folgenden:

Säure-Akzeptor:	0,5 bis 40 phr
Oniumsalz:	0,2 bis 5 mmhr
Vernetzer:	0,3 bis 12 mmhr

**[0032]** Alle Mengen sind in Teilen je hundert Teilen der ungefüllten Polymermischung (abgekürzt „phr“) oder in Millimol je hundert Teilen der ungefüllten Polymermischung (abgekürzt „mmhr“) angegeben. Es versteht sich, dass diese Anteile allgemeine Bereiche sind; die genaue Menge für jede einzelne Härtungszeit und -temperatur wird für den Durchschnittsfachmann offensichtlich sein.

**[0033]** Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die gewünschten Mengen der Compoundierungsbestandteile und andere herkömmliche Zusatzstoffe oder Bestandteile der unvulkanisierten ungefüllten Fluorkohlenstoffmischung zugegeben und damit innig vermischt oder compoundiert, indem irgendeine der gewöhnlichen Gummi-Mischvorrichtungen wie Innenmischer (zum Beispiel Banbury-Mischer), Walzenmühlen oder irgendwelche andere bequeme Mischvorrichtungen angewendet wird. Für beste Ergebnisse sollte die Temperatur der Mischung in der Mischvorrichtung typischerweise nicht über etwa 120°C steigen. Für eine effektive Härtung ist es zu bevorzugen, die Komponenten und Zusatzstoffe während des Mischens einheitlich über die Mischung zu verteilen.

**[0034]** Die Mischung wird dann verarbeitet und geformt, zum Beispiel durch Extrusion (zum Beispiel in die Form eines Schlauchs oder einer Schlauchauskleidung) oder durch Formgebung (zum Beispiel in die Form eines Dichtungsringes). Der geformte Gegenstand kann dann erhitzt werden, um die Mischungszusammensetzung zu härten und einen gehärteten Elastomergegenstand zu bilden.

**[0035]** Das Pressen der komponentierten Mischung (also die Pressvulkanisation) wird gewöhnlich bei einer Temperatur zwischen etwa 95°C und etwa 230°C, vorzugsweise zwischen etwa 150°C und etwa 205°C, für eine Zeitdauer von 1 Minute bis 15 Stunden, typischerweise von 5 Minuten bis 30 Minuten, durchgeführt. Gewöhnlich wird an die komponentierte Mischung in der Form ein Druck zwischen etwa 700 kPa und etwa 20600 kPa angelegt. Die Formen können zuerst mit einem Trennmittel beschichtet und vorgebacken werden. Das geformte Vulkanisat wird dann gewöhnlich bei einer Temperatur zwischen etwa 150°C und etwa 275°C, typischerweise bei etwa 232°C, für eine Zeitdauer von etwa 2 Stunden bis 50 Stunden oder mehr, abhängig von der Dicke des Querschnitts des Gegenstandes, nachgehärtet (zum Beispiel im Ofen gehärtet). Für dicke Profile wird die Temperatur während der Nachhärtung gewöhnlich allmählich vom unteren Grenzwert des Bereichs bis auf die gewünschte Maximaltemperatur erhöht. Die angewendete Maximaltemperatur beträgt vorzugsweise etwa 260°C und wird für etwa vier Stunden oder mehr auf diesem Wert gehalten. Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können verwendet werden, um Versiegelungen, O-Ringe, Dichtungen usw. zu formen.

## BEISPIELE

**[0036]** Alle Reagenzien, die in den folgenden Beispielen verwendet wurden, sind erhältlich von der Aldrich Chemical Company Inc, Milwaukee, WI, solange nicht anders angegeben.

## Testmethoden

**[0037]** In den folgenden Beispielen wurden die angegebenen Ergebnisse unter Anwendung der folgenden Testmethoden erhalten:

Die Härtungsreologie-Tests wurden an der ungehärteten komponentierten Mischung unter Verwendung eines Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000 gemäß ASTM D 5289-93 bei 150°C, 177°C und 200°C ohne Vorheizen für die angegebene Zeit (60, 12 oder 6 Minuten) und mit einem 0,5°-Bogen durchgeführt. Es wurde das minimale Drehmoment ( $M_L$ ) und das maximale Drehmoment ( $M_H$ ) aufgezeichnet, also das höchste erhaltene Drehmoment während der angegebenen Zeitperiode, wenn kein Drehmomentplateau oder Drehmomentmaximum erhalten wird. Ebenfalls aufgezeichnet wurden TS2 [die Zeit, in welcher das Drehmoment sich um 2 Einheiten über  $M_L$  erhöht], T50 [die Zeit, in welcher das Drehmoment  $M_L + 0,5(M_H - M_L)$  erreicht] und T90 [die Zeit, in welcher das Drehmoment  $M_L + 0,9(M_H - M_L)$  erreicht].

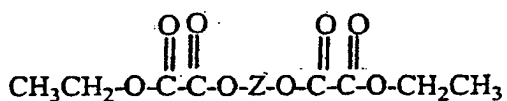
**[0038]** Die Reißfestigkeit, die Reißdehnung und das Modul bei 100 Prozent Dehnung wurden unter Anwendung der ASTM D 412-92<sup>e</sup> an Proben ermittelt, die mit ASTM Die D aus der Pressvulkanisations- oder Nachhärtungsplatte geschnitten wurden. Die Einheiten sind in Megapascal (MPa) angegeben.

**[0039]** Der Druckverformungsrest wurde durch ASTM 395-89 Methode B mit 0,139 Inch (3,5 mm) ermittelt. Nach der Nachhärtung wurden die O-Ringe für 70 Stunden bei 200°C komprimiert. Die Ergebnisse sind in Prozent angegeben.

**[0040]** Die folgenden Oxalat-blockierten Bisphenole wurden als Vernetzungsmittel in den folgenden Beispielen verwendet.

### Beispiel 1 – Synthese des Oxalats A

#### Bisphenol-AF-bis(ethyloxalat)



Z = Bisphenol-AF-Rest

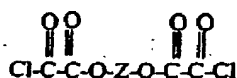
**[0041]** Ein Glas-Rundkolben wurde mit einem Rührstäbchen, einem Rückflusskühler und einem Thermometer ausgestattet. Der Kolben wurde mit 17 Gramm 4,4'-Hexafluoropropylidendiphenol (Bisphenol AF), 100 ml



Methylenchlorid und 14 ml Triethylamin gefüllt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis das Bisphenol AF aufgelöst war. Fünfzehn Gramm Ethyloxalylchlorid wurden dem Reaktionsgemisch langsam unter Rühren zugegeben. Etwas weißer Niederschlag erschien in der Lösung, von dem angenommen wurde, dass es sich um Ammoniumchloridsalz handelte. Die Lösung wurde für 2 bis 3 Stunden gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und dann mit einer geringen Menge Methylenchlorid gewaschen. Das Filtrat und das gewaschene Methylenchlorid wurden kombiniert und mit kaltem Wasser ( $4 \times 150$  ml) und 150 ml 0,3 N HCL gewaschen, und das gewaschene Filtrat wurde über Nacht über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das  $\text{MgSO}_4$ -Salz wurde abfiltriert und mit etwa 30 ml Methylenchlorid gewaschen. Das Lösungsmittel wurde mit einem Rotationsverdampfer entfernt, und der resultierende weiße Feststoff wurde unter Vakuum weiter getrocknet, wodurch 24,9 Gramm (92 Prozent Ausbeute) des erwarteten Produktes verblieben.  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 7,45 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,26 (d, J = 36 Hz, 4H); 4,43 (q, J = 18 Hz, 4H); 1,42 (t, J = 18 Hz, 6H);  $^{19}\text{F}$ NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); -64,4 (s, 6F).

#### Synthese des Bisphenol-AF-bisoxalylchlorid-Addukts

(Bisphenol-AF-bisoxalylchlorids)

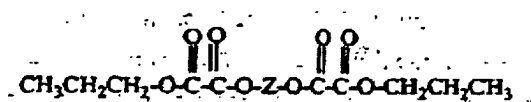


Z = Bisphenol-AF-Rest

**[0042]** Bisphenol AF (50 Gramm, 148,8 mmol) und Dichlorethan (625 Gramm) wurden in einen Kolben gegeben, an dem eine Fraktionierkolonne und ein Destillieraufsatz, der mit einem NaOH-Gasspüler verbunden war, angebracht waren. Stickstoff wurde in Blasen durch das Reaktionsgefäß aufsteigen gelassen. Hierzu wurde Oxalylchlorid (145 Gramm, 1,141 Mol) hinzugegeben. Das Gemisch wurde zum Rückfluss erhitzt (ca.  $90^\circ\text{C}$ ), unter alle Komponenten wurden aufgelöst. Die Reaktion lief für 6 Stunden bei dieser Temperatur ab, wobei die  $\text{N}_2$ -Begasung das HCl entfernte. Als die Reaktion beendet war, wurde die  $\text{N}_2$ -Begasung gestoppt, und das Lösungsmittel und restliches Oxalylchlorid wurden abdestilliert. Dies führte zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, welche unter Vakuum weiter abgezogen wurde, wobei das Material kristallisierte. Das Produkt betrug isoliert 76,9 (100 Prozent Ausbeute).  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 7,50 (d, J = 34 Hz, 4H); 7,32 ppm (d, J = 36 Hz, 4H);  $^{19}\text{F}$ NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); -64,324 ppm (s, 6F).

#### Beispiel 2 – Synthese des Oxalats B

Bisphenol-AF-bis(propyloxalat)

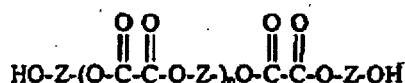


Z = Bisphenol-AF-Rest

**[0043]** Ein Glas-Rundkolben wurde mit einem Rührstäbchen, einem Rückflusskühler und einem Thermometer ausgestattet. In den Kolben wurden Bisphenol-AF-bisoxalylchlorid (10,0 Gramm, 19,3 mmol) und 80 ml Methylenchlorid gegeben, die Lösung wurde mit einem Trockeneis/Isopropanol/Wasser-Bad auf  $-35^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der Lösung wurde langsam trockenes n-Propanol (2,4 Gramm, 40 mmol) in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe lief die Reaktion weiter für 1 Stunde bei  $-35^\circ\text{C}$  und für 2 Stunden bei Raumtemperatur ab. Dann wurde die Reaktionslösung durch Destillation unter verringertem Druck konzentriert, so dass sich eine viskose Flüssigkeit ergab, und die viskose Flüssigkeit wurde verfestigt, so dass man 10,9 Gramm des erwarteten Produktes in 100-prozentiger Ausbeute erhielt.  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 7,40 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,19 (d, J = 36 Hz); 4,23 (t, J = 18 Hz, 4H); 1,67 (6 Splits, J = 18 Hz, 4H); 0,8 ppm (t, J = 18 Hz, 6H);  $^{19}\text{F}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); -64,35 (s, 6F).

## Beispiel 3 – Synthese des Oxalats C

## Synthese von Bisphenol-AF-oxalat-Oligomeren

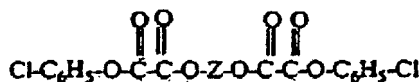


Z = Bisphenol-AF-Rest

**[0044]** Bisphenol AF (70 Gramm, 208 mmol) und Dichlorethan (509 Gramm) wurden in den oben beschriebenen Reaktionskolben gegeben. Zu der Lösung wurde Oxalylchlorid (32,79 Gramm, 258,33 mmol) in 50 Gramm Dichlorethan gegeben. Die Reaktion lief unter N<sub>2</sub>-Begasung für etwa 7 Stunden bei ca. 80°C ab. Dann wurde weiteres Oxalylchlorid (1,35 Gramm, 10,82 mmol) hinzugegeben und für weitere 2,5 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Reaktion lief weiter ab, und schließlich fielen aus der Lösung weiße Feststoffe aus. Das Lösungsmittel wurde an einem Rotationsverdampfer abgezogen, mit Heptan gewaschen und wieder getrocknet. Das Produkt war ein harter weißer Feststoff. <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, d-Aceton); 7,50–7,30 (m, 50H); 7,10 (m, 1,5H); 6,80 (m, 1,5H); 6,16 ppm (s, 1H); <sup>19</sup>FNMR (376 MHz, d-Aceton); –63,44 (s, 5,2F); –63,6 ppm (s, 0,8F).

## Beispiel 4 – Synthese des Oxalats D

## Bisphenol-AF-bis(4-chlorphenyloxalat)

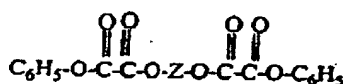


Z = Bisphenol-AF-Rest

**[0045]** Über das oben beschriebene Verfahren wurde Bisphenol-AF-bisoxalylchlorid (10,0 Gramm, 19,3 mmol) in 80 ml Methylenchlorid mit 4-Chlorphenol (5,0 Gramm, 38 mmol) in 20 ml Methylenchlorid bei –20°C zur Reaktion gebracht. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung über Nacht zum Rücklauf erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch konzentriert, so dass man 13,3 Gramm des gewünschten Produktes erhielt (100 Prozent Ausbeute). <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>); 7,42 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,26 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,22 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,16 ppm (d, J = 36 Hz, 4H); <sup>19</sup>FNMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>); –64,3 ppm (s, 6F).

## Beispiel 5 – Synthese des Oxalats E

## Bisphenol-AF-bis(phenyloxalat)

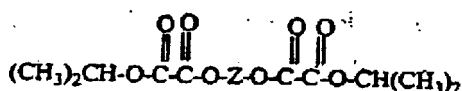


Z = Bisphenol-AF-Rest

**[0046]** Über das oben beschriebene Verfahren wurde Bisphenol-AF-bisoxalylchlorid (4,4 Gramm, 8,5 mmol) in 60 ml Methylenchlorid mit Phenol (1,6 Gramm, 17,0 mmol) in 40 ml Methylenchlorid bei –40°C zur Reaktion gebracht. Nach der Zugabe ließ man die Reaktionslösung unter Stickstoffatmosphäre über Nacht am Rückflusskühler schwach kochen. Die Reaktionslösung wurde konzentriert, so dass man 5,4 Gramm des gewünschten Produktes erhielt (100 Prozent Ausbeute). <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>); 7,43 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,39 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,23 (m, 6H); 7,20 ppm (d, J = 36 Hz, 4H); FNMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>); –64,33 ppm (s, 6F).

## Beispiel 6 – Synthese des Oxalats F

## Bisphenol-AF-bis(isopropyloxalat)

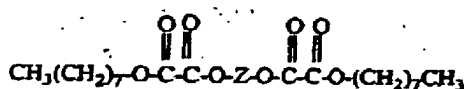


Z = Bisphenol-AF-Rest

**[0047]** Über das oben beschriebene Verfahren wurde Bisphenol-AF-bisoxalyldichlorid (10,0 Gramm, 19,3 mmol) in 80 ml Methylenchlorid mit einer Methylenchlorid-Lösung zur Reaktion gebracht, die vorgetrocknetes Isopropanol (2,4 Gramm, 40 mmol) enthielt, so dass man das gewünschte Produkt erhielt (10,2 Gramm, 94 Prozent).  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 7,38 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,18 (d, J = 36 Hz, 4H); 5,18 (7 Splits, J = 28 Hz, 2H); 1,27 (d, J = 28 Hz, 12H); FNMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); -64,37 ppm (s, 6F).

#### Beispiel 7 – Synthese des Oxalats G

##### Bisphenol-AF-bis(octyloxalat)



Z = Bisphenol-AF-Rest

**[0048]** Bisphenol-AF-bisoxalyldichlorid (10,2 Gramm, 19,72 mmol) wurde in Dichlorethan (23 Gramm) gelöst. n-Octanol (5,14 Gramm, 39,53 mmol) wurde mit Dichlorethan (40 Gramm) vermischt. Die Alkohollösung wurde dem Dichlorethan langsam unter Rühren und Kühlen zugegeben. Die Temperatur wurde für 2 Stunden auf 10°C bis 15°C belassen. Man ließ die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur fortschreiten. Das Produkt wurde durch Rotationsverdampfung und weitere Verdampfung unter Vakuum erhalten, so dass man 13,8 Gramm (100 Prozent Ausbeute) einer hellen strohfarbenen viskosen Flüssigkeit erhielt.  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 7,45 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,25 (d, J = 36 Hz, 4H); 4,38 (t, J = 18 Hz, 4H); 1,8 (Quintett, J = 18 Hz, 4H); 1,5–1,2 (m, 20H); 0,9 ppm (t, J = 18 Hz, 6H),  $^{19}\text{F}$ NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); -64,42 ppm (s, 6F).

**[0049]** Die folgenden Onium-Katalysatoren wurden in den untenstehenden Beispielen verwendet. Onium A ist Tributyl(2-methoxy)propylphosphoniumchlorid, Onium B ist Carboxylethyltributylphosphoniumchlorid.

#### Mischungstyp

**[0050]** Kommerziell erhältliche Fluorpolymermischungen wurden mit den oben hergestellten Verbindungen und den verschiedenen anderen Bestandteilen compoundiert und gehärtet. Dann wurden die Härtungsrheologie und die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung ermittelt. Mischung A war ein Copolymer, welches, sofern nicht anders angegeben, eine Mooney-Viskosität von 38 aufwies, und nominelle Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Einheiten aufwies, die aus 60 Gewichtsprozent Vinylidenfluorid und 40 Gewichtsprozent Hexafluorpropen stammten. Mischung B war ein Terpolymer mit nominellen Gewichtsprozentsätzen der copolymerisierten Einheiten, die aus 44,5 Gewichtsprozent Vinylidenfluorid, 31,2 Gewichtsprozent Hexafluorpropen und 24,3 Gewichtsprozent Tetrafluorethylen stammten, und mit einer nominellen Mooney-Viskosität von 75. Einige Additive, wie zum Beispiel Vulkanisationsmittel, sind in Größen in Millimol je hundert Teilen der Mischung (mmhr) aufgelistet. Andere Additive sind in Gramm aufgelistet. Die Prozentsätze sind in Gewichtsprozent, sofern nicht anders angegeben.

**[0051]** In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung der Beispiele 8 bis 16 angegeben. Eine Reihe (Beispiele 8 bis 14) von Oxalat-blockierten Bisphenol-AF-Derivaten wurde in gleichen molaren Mengen der Mischung A compoundiert. In Vergleichsbeispiel 1 wird zur Kontrolle ein unblockiertes Bisphenol AF verwendet. Beispiel 15 und Vergleichsbeispiel 2 zeigen die Wirkung der Verwendung anderer Onium-Katalysatoren.

**[0052]** Die Rheologiedaten in Tabelle 2 zeigen die Härtungskinetik für die Zusammensetzungen, die Oxalat-blockierte Verbindungen enthalten, im Vergleich zu jenen, die unblockierte Bisphenolverbindungen enthalten. Die Daten zeigen, dass die Oxalat-blockierten Verbindungen die Härtung der Fluorpolymer-Zusammensetzungen bei niedrigeren Temperaturen verzögern und die Zusammensetzungen dann bei höheren Temperaturen härten lassen.

**[0053]** Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt die Kinetik einer Zusammensetzung bei 150°C, wenn Bisphenol AF als Vernetzungsmittel verwendet wird. Die Härtung ist nach 3,2 Minuten (T90, Vergleichsbeispiel 1) im Wesentlichen beendet. Im Gegensatz dazu zeigen die Oxalat-blockierten Verbindungen (Beispiele 8 bis 14), dass die Härtungszeit, dass die Härtungszeit der Fluorpolymer-Zusammensetzung in Abhängigkeit von der speziellen verwendeten Oxalat-blockierten Verbindung auf 22 bis 58 Minuten ausgedehnt werden kann. Die Daten für das maximale Drehmoment zeigen, dass die Oxalatverbindungen eine vergleichbare Härtung der Zusammensetzung bieten, verglichen mit den Zusammensetzungen, die zur Kontrolle Bisphenol AF enthalten. Die Rheologiedaten zeigen, dass eine vollständige Härtung der Zusammensetzungen der Erfindung in 2 bis 4 Minuten bei

200°C erhalten werden kann.

**[0054]** Die Beispiele 15 und 16 und die Vergleichsbeispiele 2 und 3 zeigen, dass ähnliche Ergebnisse wie jene oben beschriebenen erhalten werden können, wenn ein anderer Katalysator und eine andere Fluorpolymermischung verwendet werden.

**[0055]** In Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften für die Beispiele der Tabelle 1 dargestellt.

TABELLE 1

	Vgl- Bsp. 1	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14	Vgl- Bsp. 2	Bsp. 15	Vgl- Bsp. 3	Bsp. 16
Mischung A (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
Mischung B (g)											100	100
Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
MgO (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ruß (g)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Onium A (mmhr)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5				
Onium B (mmhr)									1,5	1,5	1,5	1,5
Bisphenol AF	6,0								6,0		6,0	
Oxalat A (mmhr)		6,6										
Oxalat B (mmhr)			6,0							6,0		6,0
Oxalat C (mmhr)				6,2								
Oxalat D (mmhr)					6,0							
Oxalat E (mmhr)						6,0						
Oxalat F (mmhr)							6,0					
Oxalat G (mmhr)								6,0				

TABELLE 2

<b>Härtungstemp. 150 °C, 60 Min.</b>	<b>Vgl.- Bsp. 1</b>	<b>Bsp. 8</b>	<b>Bsp. 9</b>	<b>Bsp. 10</b>	<b>Bsp. 11</b>	<b>Bsp. 12</b>	<b>Bsp. 13</b>	<b>Bsp. 14</b>	<b>Vgl.- Bsp. 2</b>	<b>Bsp. 15</b>	<b>Vgl.- Bsp. 3</b>	<b>Bsp. 16</b>
Minimales Dreh- moment (in-lb) (J)	1,17 (0,132)	1,15 (0,130)	1,45 (0,164)	1,68 (0,190)	1,29 (0,146)	1,35 (0,152)	1,81 (0,204)	0,74 (0,083)	1,88 (0,212)	1,34 (0,151)	4,74 (0,535)	3,50 (0,395)
Maximales Dreh- moment (in-lb) (J)	19,9 (2,24)	22,9 (2,58)	24,0 (2,71)	20,9 (2,36)	24,3 (2,74)	24,9 (2,81)	25,8 (2,91)	25,7 (2,90)	25,0 (2,82)	19,4 (2,19)	24,2 (2,73)	27,6 (3,12)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	1,91	35,04	32,37	13,23	24,57	38,42	13,03	11,35	2,30	13,54	1,04	46,70
T50 (Minuten)	2,45	42,69	42,96	16,13	27,73	45,29	20,97	13,88	3,34	17,18	2,09	61,58
T90 (Minuten)	3,28	55,09	57,92	22,90	33,84	52,90	30,18	22,72	5,03	20,90	3,48	73,98
<b>MDR 177 °C, 12 Minuten</b>	<b>Vgl.- Bsp. 1</b>	<b>Bsp. 8</b>	<b>Bsp. 9</b>	<b>Bsp. 10</b>	<b>Bsp. 11</b>	<b>Bsp. 12</b>	<b>Bsp. 13</b>	<b>Bsp. 14</b>	<b>Vgl.- Bsp. 2</b>	<b>Bsp. 15</b>	<b>Vgl.- Bsp. 3</b>	<b>Bsp. 16</b>
Minimales Dreh- moment (in-lb) (J)	0,70 (0,079)	0,59 (0,067)	0,92 (0,104)	0,94 (0,106)	0,73 (0,082)	0,82 (0,092)	1,07 (0,121)	0,35 (0,040)	1,31 (0,148)	0,76 (0,086)	4,04 (0,456)	2,42
Maximales Dreh- moment (in-lb) (J)	19,6 (2,21)	24,1 (2,72)	23,7 (2,68)	18,0 (2,04)	23,6 (2,67)	24,8 (2,80)	22,9 (2,58)	21,8 (2,47)	22,6 (2,55)	21,3 (2,40)	21,9 (2,52)	22,3 (2,47)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	0,56	5,40	3,48	2,11	3,98	3,66	1,84	1,55	0,64	2,95	0,55	7,67
T50 (Minuten)	0,66	7,12	4,98	2,74	4,88	5,28	2,87	2,19	0,80	3,93	0,75	9,84
T90 (Minuten)	1,00	9,73	8,00	4,09	7,36	7,92	5,15	3,28	1,16	5,84	0,97	11,00

TABELLE 2

MDR 200 °C, 6 Minuten	Vgl.- Bsp. 1	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14	Vgl.- Bsp. 2	Bsp. 15	Vgl.- Bsp. 3	Bsp. 16
Minimales Dreh- moment (in-lb) (J)	0,78 (0,089)	0,35 (0,040)	0,59 (0,067)	0,56 (0,063)	0,44 (0,050)	0,52 (0,059)	0,74 (0,084)	0,24 (0,027)	1,15 (0,13)	0,48 (0,054)	3,99 (0,450)	1,69 (0,191)
Maximales Dreh- moment (in-lb) (J)	18,2 (2,06)	23,3 (2,64)	21,9 (2,47)	16,3 (1,84)	20,4 (2,30)	22,1 (2,49)	19,9 (2,25)	23,2 (2,61)	18,2 (2,05)	17,7 (2,00)	19,6 (2,21)	22,4 (2,53)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	0,33	1,70	1,64	1,60	1,44	1,77	0,94	0,65	0,35	1,15	0,33	2,18
T50 (Minuten)	0,40	2,33	2,22	1,95	1,82	2,28	1,36	0,96	0,43	1,48	0,42	2,93
T90 (Minuten)	0,50	3,45	3,40	2,54	2,51	3,45	1,88	2,03	0,51	1,88	0,50	3,76

TABELLE 3

Probe	Vgl.- Bsp. 1	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14	Vgl.- Bsp. 2	Bsp. 15	Vgl.- Bsp. 3	Bsp. 16
Zugfestigkeit, MPa	13,2	13,2	13,4	13,5	11,9	12,6	13,4	13,1	13,4	13,8	13,8	15,4
Dehnung, Prozent	134	125	170	183	167	154	171	140	160	190	195	227
Modul, MPa	8,1	10,2	6,6	6,4	6,1	7,3	6,5	8,4	7,5	5,2	6,5	5,4
Shore A	74	83	76	76	78	78	75	79	77	72	76	73
Druck- verformungs- rest, Prozent	22,8	17,9	18,0	23,7	30,5	29,4	21,1	30,6	23,2	22,8	22,3	18,6

15 Minuten bei 177 °C pressvulkanisiert und 16 Stunden bei 232 °C nachgehärtet

[0056] In Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen der Beispiele 17 bis 20 angegeben. Diese Versuche zeigen



die Wirkung der Veränderung des Verhältnisses des Oniumsalzes zur Oxalat-blockierten Verbindung für das Ethyloxalat-blockierte Bisphenol. Die Rheologiedaten in Tabelle 5 zeigen, dass die Oxalat-blockierte Verbindung die Härtung der Zusammensetzung bei einer Temperatur von 150°C verzögert, aber für eine schnelle Härtung der Zusammensetzung bei einer Temperatur von 200°C sorgt.

TABELLE 4

	Beisp. 17	Beisp. 18	Beisp. 19	Beisp. 20
Mischung A	100	100	100	100
Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	6	6	6	6
MgO (g)	3	3	3	3
Ruß (g)	30	30	30	30
Onium A (mmhr)	-	-	-	1,5
Onium B (mmhr)	1,20	1,80	2,16	-
Oxalat A (mmhr)	6,25	6,25	6,25	6,25

[0057] In Tabelle 5 sind die Rheologiedaten für die in Tabelle 4 beschriebenen Proben dargestellt.

TABELLE 5

<b>Härtungstemp.</b> <b>150 °C, 60</b> <b>Minuten</b>	Beisp. 17	Beisp. 18	Beisp. 19	Beisp. 20
Minimales Drehmoment (in-lb) (J)	-	-	1,11 (0,125)	1,15 (0,130)
Maximales Drehmoment	-	-	25,04 (2,82)	22,87 (2,58)

(in-lb) (J)				
TS <sub>2</sub> (Minuten)	-	-	30,05	35,04
T50 (Minuten)	-	-	36,46	42,69
T90 (Minuten)	-	-	51,89	55,09

<b>MDR</b> <b>177 °C,</b> <b>12 Minuten</b>	<b>Beisp. 17</b>	<b>Beisp. 18</b>	<b>Beisp. 19</b>	<b>Beisp. 20</b>
Minimales Drehmoment (in-lb) (J)	-	-	0,48 (0,054)	1,15 (0,130)
Maximales Drehmoment (in-lb) (J)	-	-	24,22 (2,73)	24,09 (2,72)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	-	-	5,84	5,4
T50 (Minuten)	-	-	7,44	7,12
T90 (Minuten)	-	-	9,64	9,73

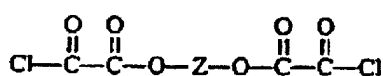
<b>MDR</b> <b>200 °C,</b> <b>6 Minuten</b>	<b>Beisp. 17</b>	<b>Beisp. 18</b>	<b>Beisp. 19</b>	<b>Beisp. 20</b>
Minimales Drehmoment (in-lb) (J)	0,31 (0,035)	0,31 (0,035)	0,30 (0,034)	0,35 (0,040)
Maximales Drehmoment (in-lb) (J)	21,33 (2,41)	23,7 (2,67)	23,76 (2,68)	23,34 (2,63)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	7,81	2,67	1,99	1,70
T50 (Minuten)	10,47	3,59	2,65	2,33
T90 (Minuten)	15,31	5,43	4,04	3,45

**[0058]** In Tabelle 6 sind die mechanischen Eigenschaften für Beispiel 20 und Vergleichsbeispiel 4 dargestellt.

TABELLE 6

Beispiele	Beispiel 20	Vergleichsbeispiel 4
Zugfestigkeit, psi (MPa)	1919 (13,22)	1960 (13,50)
Dehnung, Prozent	125	180
Modul, psi (MPa)	1478 (10,2)	1000 (6,88)
Druckverformungsrest, Prozent	17	16

## Synthese des Bisphenol-A-bisoxalyldichlorid-Derivats



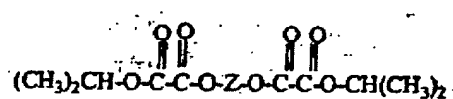
Z = Bisphenol-A-Rest

**[0059]** Die Reaktion wurde unter den Bedingungen durchgeführt, die oben für die Herstellung des Bisphenol-AF-bisoxalyldichlorid-Addukts (Bisphenol-AF-bisoxalyldichlorids) beschrieben wurden.

**[0060]** Bisphenol A (40,2 Gramm, 176,09 mmol) und Dichlorethan (627 Gramm) wurden in einen Reaktionskolben gegeben, und Oxalyldichlorid (147,5 Gramm, 1,162 mmol) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden unter Rückfluss (ca. 100°C bis 110°C) erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Stickstoff gespült, und man ließ es 3 Stunden 45 Minuten reagieren, wonach die Reaktion nach einer NMR-Analyse als beendet erschien. Nun wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalyldichlorid durch Destillation entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter Verwendung eines Rotationsverdampfers weiter entfernt, so dass man 70,05 Gramm (104 Prozent Ausbeute) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs erhielt. <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,3 (d, J ~ 50 Hz, 4H); 7,15 (d, J ~ 50 Hz, 4H), 1,7 (s, 6H).

## Beispiel 21 – Synthese des Oxalats H

## Bisphenol-A-bis(isopropyloxalat)

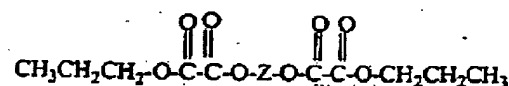


Z = Bisphenol-A-Rest

**[0061]** Wie oben beschrieben wurde Bisphenol-A-bisoxalyldichlorid (12,0 Gramm, 29,4 mmol) in 80 ml Methylenchlorid mit 15 ml einer Methylenchlorid-Lösung zur Reaktion gebracht, die vorgetrocknetes Isopropanol (3,6 Gramm, 60 mmol) enthält, so dass man das gewünschte Produkt erhielt (13,3 Gramm, 99 Prozent). <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,19 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,02 (d, J = 36 Hz, 4H); 5,18 (7 Splits, J = 28 Hz, 2H); 1,34 (d, J = 28 Hz, 12H).

## Beispiel 22 – Synthese des Oxalats I

## Bisphenol-A-bis(n-propyloxalat)

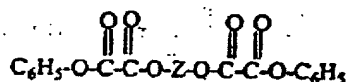


Z = Bisphenol-A-Rest

**[0062]** Wie oben beschrieben wurde Bisphenol-A-bisoxalyldichlorid (12,0 Gramm, 29,4 mmol) in 80 ml Methylenchlorid mit 15 ml einer Methylenchlorid-Lösung zur Reaktion gebracht, die vorgetrocknetes n-Propanol (3,6 Gramm, 60 mmol) enthielt, so dass man das gewünschte Produkt erhielt (13,1 Gramm, 98 Prozent). <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>); 7,22 (d, J = 36 Hz, 4H); 7,08 (d, J = 36 Hz, 4H); 4,32 (t, J = 28 Hz, 4H); 1,80 (6 Splits, J = 28 Hz, 4H); 1,0 (t, J = 28 Hz, 6H).

### Beispiel 23 – Synthese des Oxalats J

#### Bisphenol-A-bis(phenyloxalat)



Z = Bisphenol-A-Rest

**[0063]** Wie oben beschrieben wurde Bisphenol-A-bisoxalyldichlorid (12,5 Gramm, 30,6 mmol) in 80 ml Methylenchlorid mit 20 ml einer Methylenchlorid-Lösung zur Reaktion gebracht, die Phenol (5,3 Gramm, 63,0 mmol) enthielt, so dass man das gewünschte Produkt erhielt (15,3 Gramm, 99 Prozent). <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>); 7,39 bis 7,12 (m, 18H).

**[0064]** Tabelle 7 gibt die Zusammensetzungen der Beispiele 24 bis 26 an. In Tabelle 8 sind die Rheologiedaten für die Beispiele 24 bis 26 dargestellt, und in Tabelle 9 sind die Physikalischen Daten für die Beispiele 24 bis 26 dargestellt.

TABELLE 7

	Vergleichsbeispiel	Beispiel	Beispiel	Beispiel
	5	24	25	26
Mischung A (g)	100	100	100	100
Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	6	6	6	6
MgO (g)	3	3	3	3
Ruß (g)	30	30	30	30
Onium A (mmhr)	1,5	1,5	1,5	1,5
Bisphenol A (mmhr)	6,0			
Oxalat H (mmhr)		6,0		
Oxalat I (mmhr)			6,0	
Oxalat J (mmhr)				6,0

TABELLE 8

Härtungstemp. 150 °C, 60 Minuten	Vergl.- Beisp. 5	Beisp. 24	Beisp. 25	Beisp. 26
Minimales Drehmoment (in-lb) (J)	1,87 (0,211)	1,81 (0,204)	1,67 (0,188)	1,86 (0,209)
Maximales Drehmoment (in-lb) (J)	21,18 (2,39)	24,68 (2,78)	30,55 (3,44)	17,43 (1,97)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	1,38	22,31	46,09	13,24
T50 (Minuten)	2,22	31,96	58,3	14,91
T90 (Minuten)	3,72	45,97	74,68	19,85

<b>MDR 177 °C, 12 Minuten</b>	<b>Vergl.- Beisp. 5</b>	<b>Beisp. 24</b>	<b>Beisp. 25</b>	<b>Beisp. 26</b>
Minimales Drehmoment (in-lb) (J)	1,32 (0,149)	1,08 (0,122)	0,95 (0,107)	1,18 (0,133)
Maximales Drehmoment (in-lb) (J)	18,59 (2,10)	21,14 (2,39)	26,72 (3,01)	15,68 (1,76)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	0,53	7,38	7,79	3,43
T50 (Minuten)	0,71	9,57	10,44	4,16
T90 (Minuten)	1,13	13,64	14,07	6,95

<b>MDR 200 °C, 6 Minuten</b>	<b>Vergl.- Beisp. 5</b>	<b>Beisp. 24</b>	<b>Beisp. 25</b>	<b>Beisp. 26</b>
Minimales Drehmoment (in-lb) (J)	1,42 (0,160)	0,75 (0,084)	0,65 (0,073)	0,82 (0,093)
Maximales Drehmoment (in-lb) (J)	17,05 (1,92)	19,57 (2,21)	24,54 (2,77)	13,7 (1,545)
TS <sub>2</sub> (Minuten)	0,32	2,05	2,22	1,49
T50 (Minuten)	0,40	2,81	3,29	1,91
T90 (Minuten)	0,60	4,19	4,54	4,21

TABELLE 9

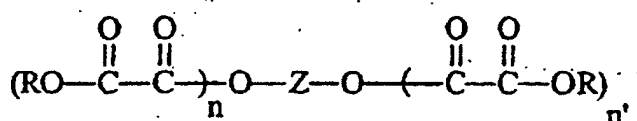
<b>Probe</b>	<b>Vergl.- Beisp. 5</b>	<b>Beisp. 24</b>	<b>Beisp. 25</b>	<b>Beisp. 26</b>
Zugfestigkeit, psi (MPa)	13,0	14,6	13,7	12,8

Dehnung, Prozent	190	184	174	299
Modul, psi (MPa)	5,53	5,51	5,66	3,05
Shore A	76	72	76	70
Druckverformungsrest, Prozent	30,2	26,8	26	47,8

**[0065]** Verschiedene Modifikationen und Veränderungen der vorliegenden Erfindung werden für den Fachmann offensichtlich sein, ohne den Umfang und den Gedanken der vorliegenden Erfindung zu verlassen, und es versteht sich, dass die vorliegende Erfindung nicht fälschlicherweise auf die hier vorgestellten Ausführungsbeispiele beschränkt werden soll.

### Patentansprüche

1. Stoffzusammensetzung, umfassend eine Oxalat-blockierte Verbindung der Formel:

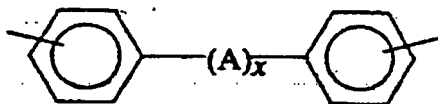


wobei Z eine Arylen- oder Polyarylengruppe ist;

R eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe ist; und

n und n' jeweils unabhängig als 0 oder 1 gewählt werden, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von n und n' 1 ist, und dass, wenn entweder n oder n' 0 ist, der entsprechende Teil der Z-O-Komponente einen endständigen Wasserstoff aufweist (d.h., die entsprechende Endgruppe ist -Z-OH) oder ein endständiges Metall- oder Nichtmetall-Kation aufweist.

2. Stoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Z eine Polyphenylengruppe der Formel



ist, wobei A ein bifunktioneller aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen oder ein Thio-, Oxy-, Carbonyl- oder Sulfonylrest ist, A gegebenenfalls mit mindestens einem Chlor- oder Fluoratom substituiert ist, und x 0 oder 1 ist.

3. Stoffzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei A ein bifunktioneller aliphatischer Rest ist.

4. Stoffzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei der bifunktionelle aliphatische Rest mit mindestens einem Fluoratom substituiert ist.

5. Stoffzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei R eine Phenyl-, substituierte Phenyl- oder eine Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

6. Stoffzusammensetzung nach Anspruch 5 oder Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Octyl ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen