



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 322 T2** 2006.03.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 304 341 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 322.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 022 754.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 214/16** (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)

C08F 214/20 (2006.01)

C08F 214/22 (2006.01)

C08F 236/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20012164 18.10.2001 IT

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Arrigoni, Stefano, 28065 Cerano (Novara), IT;
Albano, Margherita, 20100 Milano, IT**

(54) Bezeichnung: **Fluoroelastomere**

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

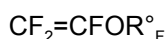
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Fluorelastomere mit einer verbesserten Kombination der mechanischen Eigenschaften, Druckverformung und Niedrigtemperatureigenschaften und das Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Es ist wohlbekannt, dass Perfluoralkylvinylether allgemein als Monomere für die Copolymerisation von Olefinen, wie etwa Vinylidenfluorid (VDF) verwendet werden, um Fluorelastomere zu erhalten, die geeignet sind, um ausgeformte Artikel, wie etwa O-Ringe und Wellendichtungen zu ergeben, die vorherrschend im Auto und in der chemischen Industrie verwendet werden. Die Einführung hoher Mengen an Perfluorvinylether in vernetzbare Fluorelastomere steht bei fluorierten Gummis implizit mit den Elastizitätseigenschaften bei niedriger Temperatur in Zusammenhang.

[0003] Es wurde ein Bedarf dafür festgestellt, verfügbare Fluorelastomere zu haben, die verbesserte Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen in Kombination mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und Druckverformungseigenschaften besitzen.

[0004] Um dieses technische Problem zu lösen, sind im Stand der Technik Fluorvinylether mit verschiedenen Struktureigenschaften vorgeschlagen worden. Ausgehend vom Stand der Technik zeigen die erhaltenen Polymere jedoch nicht die Kombination der obigen Eigenschaften.

[0005] Das US-Patent 3,132,123 beschreibt die Herstellung von Perfluoralkylvinylethern, der entsprechenden Homopolymere und der Copolymere mit TFE. Die Homopolymere werden unter extremen Versuchsbedingungen erhalten, unter Verwendung eines Polymerisationsdrucks von 4.000 bis 18.000 atm. Das Homopolymer des Perfluormethylvinylethers (MVE) ist ein Elastomer, jedoch ist seine T_g nicht hinreichend niedrig. Die allgemeine Formel des beschriebenen Vinylethers ist die Folgende:



wobei R°_F ein Perfluoralkylrest, bevorzugt mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, ist.

[0006] Das US-Patent 3,450,684 betrifft Vinylether der Formel:



wobei $X^{\circ} = F, Cl, CF_3, H$; n kann 1 bis 20 betragen.

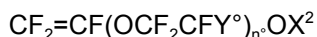
[0007] Es werden auch die Homopolymere beschrieben, die durch UV-Polymerisation erhalten werden. Die beispielhaft angegebenen Copolymere werden nicht im Hinblick auf ihre mechanischen und elastomeren Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen charakterisiert.

[0008] Das US-Patent 3,817,960 betrifft die Herstellung und Polymerisation von Perfluorvinylethern der Formel:



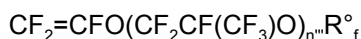
wobei n 1 bis 5 betragen kann. Charakterisierende Daten für die oben genannten Eigenschaften sind nicht beschrieben.

[0009] Das US-Patent 4,487,903 betrifft die fluorelastomere Copolymer-Herstellung, bei der Perfluorvinylether der Formel:



verwendet werden, wobei n° 1 bis 4 beträgt; $Y^{\circ} = F, Cl, CF_3, H$; X^2 kann Perfluor(C_1 - C_3)alkyl, ω -Hydroperfluor(C_1 - C_3)alkyl oder ω -Chlorperfluor(C_1 - C_3)alkyl sein. Das Polymer besitzt einen Gehalt an Fluorvinylether-Einheiten, der von 15 bis 50 Mol-% reicht. Diese Vinylether ergeben Co-Polymere, die bei niedrigen Temperaturen Eigenschaften besitzen, die den Eigenschaften der obigen Perfluorvinylether des PVE (Perfluorpropylvinylether)-Typs und des MVE-Typs überlegen sind. Auch in diesem Fall sind charakterisierende Daten, die sich auf die obigen Eigenschaften des ausgehärteten Elastomers beziehen, nicht angegeben.

[0010] Die EP 130,052 beschreibt die Polymerisation des Perfluorvinylpolyethers (PVPE), die zum Erhalt amorpher Perfluorpolymere mit einer T_g führt, die von -15°C bis -100°C reicht. Die beschriebenen Polymere besitzen T_g -Werte, die -76°C erreichen; die weitere Abnahme der T_g wird erhalten, indem man Perfluorpolyether als Weichmacher verwendet. In dem Patent sind Co-Polymere und Terpolymere von TFE und MVE mit Vinylethern (PVPE) der Formel:



beschrieben, wobei n''' von 3 bis 30 reicht, und R°_f Perfluoralkyl ist. Aufgrund der Reinigungsschwierigkeiten sind die verwendeten Vinylether Gemische von Vinylethern mit verschiedenen Werten für n''' . Gemäß diesem Patent zeigt sich der merklichste Effekt auf die T_g -Abnahme, wenn n''' gleich oder größer als 3 ist, bevorzugt größer als 4.

[0011] Das US-Patent 4,766,190 betrifft die Polymerisation von Perfluorvinylpolyethern (PVPE) ähnlich denjenigen, die im US-Patent 4,487,903 beschrieben sind, mit TFE und geringen Prozentanteilen an Perfluorpropen, um die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere zu verbessern. Eine Verbesserung der mechanischen und elastomeren Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen wird nicht beschrieben.

[0012] Das US-Patent 5,268,405 offenbart die Herstellung von perfluorierten Gummis mit einer niedrigen T_g mittels Verwendung von Perfluorpolyethern hoher Viskosität als Weichmachern für perfluorierte Gummis (TFE/MVE-Copolymere). Die erhaltenen hergestellten Artikel haben den Nachteil, dass es bei der Benutzung zu Ausdünstungen der Perfluorpolyether (PFPE) kommt, insbesondere, wenn PFPE ein niedriges Molekulargewicht (niedrige Viskosität) besitzt: in dem Patent wird daher die Verwendung von PFPE mit hoher Viskosität offenbart; diejenigen mit niedriger Viskosität müssen zuvor entfernt werden.

[0013] Das US-Patent 5,401,818 betrifft die Perfluorvinylether-Präparation der folgenden Formel:



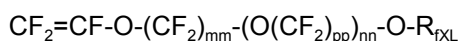
(wobei R^1_f ein Perfluor(C_1 - C_3)alkylrest ist und m' eine ganze Zahl ist, die von 1 bis 4 reicht); weiterhin betrifft das Patent die entsprechenden Co-Polymere mit verbesserten Eigenschaften bei niedriger Temperatur. Die Herstellung dieser Perfluorvinylether erfordert außerdem eine Perfluorierung mit elementarem F_2 , die vom industriellen Gesichtspunkt aus zusätzliche Verfahrenseinheiten erfordert.

[0014] Es ist weiterhin wohlbekannt, dass durch eine Steigerung der Perfluoroxalkylen-Einheiten, die Teil des seitlichen Perfluoroxalkylen-Substituenten bei Perfluoroxalkylvinylethern sind, die T_g des erhaltenen amorphen Copolymers abnimmt. Jedoch ist es nicht möglich, Polymere mit der optimalen Kombination der obigen Eigenschaften zu erhalten.

[0015] Die amorphen Copolymere von TFE mit Perfluormethylvinylether besitzen eine T_g von etwa 0°C oder etwas niedriger (Maskornik, M. et al., „ECD-006 Fluoroelastomer – A high performance engineering material“, Soc. Plast Eng. Tech. Pao. (1974), 20, 675–7). Der extrapolierte Wert der T_g des MVE-Homopolymers beträgt etwa -5°C (J. Macromol. Sci.-Phys., B1(4); 815–830, Dec. 1967).

[0016] In der Patentanmeldung EP 1,148,072 sind Fluorvinylether beschrieben, die eine Verringerung der T_g der entsprechenden Copolymere erlauben, jedoch sind die mechanischen und elastomeren Eigenschaften der erhaltenen hergestellten Artikel nicht beschrieben.

[0017] Im US-Patent 6,294,627 sind Copolymere beschrieben, die auf VDF mit Fluorvinylethern der Formel



basieren,

wobei $mm = 1-4$; $nn = 0-6$; $pp = 1-2$; R_{fXL} = perfluorierte (C_1 - C_4)-Alkylgruppe. In den Beispielen dieses Patents werden Fluorvinylether verwendet, die eine Anzahl von Sauerstoffatomen besitzen, die höher als oder gleich 4 ist und bei denen $mm = 2$ ist. Es werden niedrige T_g -Werte, jedoch unbefriedigende mechanische Eigenschaften erhalten, wie z.B. eine Bruchspannung von weniger als 7 MPa und Härtewerte von weniger als 62 Shore A.

[0018] Die im Stand der Technik beschriebenen Fluorelastomere zeigen nicht die optimale Kombination der

obigen Merkmale. Insbesondere wäre es wünschenswert, verfügbare Fluorelastomere zu haben, die nach dem Aushärten die folgende Kombination von Merkmalen zeigen:

- verbesserte mechanische und elastomere Eigenschaften,
- hohe Beständigkeit gegenüber niedrigen Temperaturen, wie z.B. gezeigt durch TR 10 (ASTM D 1329-Verfahren),
- viel niedrigere T_g im Bezug auf Vinylether mit derselben Anzahl von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen,
- höhere Produktivität des Fluorpolymers in kg des Polymers/(Stunde × Liter Wasser)

[0019] Der Anmelder hat überraschender Weise und unerwartet herausgefunden, dass es möglich ist, das obige technische Problem zu lösen, wie hier im Folgenden beschrieben ist.

[0020] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung sind aushärtbare Fluorelastomere, die durch Polymerisation folgender Monomere herstellbar sind:

- a) hydrierte Fluor(C_2-C_8)olefine, wie etwa Vinylfluorid (VF), Vinylidenfluorid (VDF), Trifluorethylen, Perfluoralkylethylen $CH_2=CHR^2_f$, wobei R^2_f ein Perfluor(C_1-C_6)alkyl bedeutet;
- b) Fluorvinylether mit der allgemeinen Formel:



worin

- R folgende Bedeutungen besitzt:
- geradkettiges oder verzweigtes (Per-)Fluor(C_2-C_6)alkyl,
- cyclisches (Per-)Fluor(C_5-C_6)alkyl,
- geradkettiges oder verzweigtes (Per-)Fluoroxyl(C_2-C_6)alkyl, das ein bis drei Sauerstoffatome enthält, und
- $X = F$ und H ;
- c) Bisolefine mit der allgemeinen Formel:



worin

$R^1_1, R^1_2, R^1_3, R^1_4, R^1_5, R^1_6$ gleich oder voneinander verschieden sind und H oder C_1-C_5 -Alkyl bedeuten und Z einen geradkettigen oder verzweigten C_1-C_{18} -Alkyl- oder C_4-C_{18} -Cycloalkylrest, der gegebenenfalls Sauerstoffatome enthält und vorzugsweise wenigstens teilweise fluoriert ist, oder einen (Per-)Fluorpolyoxyalkylrest bedeutet;

d) gegebenenfalls ein oder mehrere fluorierte olefinische Comonomere, die unter folgenden ausgewählt sind:

- (Per-)Fluoralkylvinylether (PAVE) $CF_2=CFOR^2_f$, worin R^2_f ein Perfluor(C_1-C_6)alkyl, beispielsweise Trifluormethyl, Heptafluorpropyl, bedeutet;
- (Per-)Fluoroxylalkylvinylether $CF_2=CFOX^a$, worin X^a ein C_1-C_{12} -Alkyl oder ein C_1-C_{12} -Oxyalkyl oder ein (Per-)Fluoroxyl(C_1-C_{12})alkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, beispielsweise Perfluor-2-propoxypropyl, bedeutet,

e) gegebenenfalls C_2-C_8 -Perfluorolefine, wie Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropen (HFP) und/oder Chlortrifluorethylen (CTFE) und

f) gegebenenfalls ein oder mehrere nicht fluorierte olefinische C_2-C_8 -Comonomere, beispielsweise Ethylen, Propylen, Isobuten,

wobei die Fluorelastomere Halogenatome, ausgewählt aus Iod und/oder Brom, in der Kette und/oder in der Endposition enthalten und diese Halogenatome sich von „Aushärtungsstellen“-Comonomeren und/oder von zur Polymerisation verwendeten Kettenübertragungsreagenzien ableiten.

[0021] Die bevorzugte Fluorolefinkomponente a) ist VDF.

[0022] Die bevorzugten Fluorvinyletherkomponenten b) sind diejenigen mit der allgemeinen Formel:

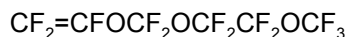


worin $Y = F$ und OCF_3 bedeutet und X wie oben definiert ist.

[0023] Dabei sind die Perfluorvinylether der Formeln:



(MOVE 1)



(MOVE 2)

die am meisten bevorzugten.

[0024] In der Bisolefinkomponente c) der Formel (IA) bedeuten $\text{R}_1^I, \text{R}_2^I, \text{R}_3^I, \text{R}_4^I, \text{R}_5^I$ und R_6^I vorzugsweise Wasserstoff und Z bedeutet einen Perfluor($\text{C}_4\text{-C}_{12}$)alkylen- oder einen (Per-)Fluoropolyoxyalkylenrest mit der Formel:

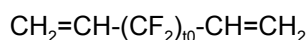


worin:

Q einen $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen- oder Oxyalkylenrest bedeutet, der vorzugsweise ausgewählt ist unter $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$, wobei s eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet;

p eine ganze Zahl ist und 0 oder 1 bedeutet; und

ma und na derartige Zahlen sind, dass das Verhältnis ma/na 0,2 bis 5 beträgt, und das Molekulargewicht des (Per-)Fluoropolyoxyalkylenrests mit der Formel (IIA) 500 bis 10 000 und vorzugsweise 1 000 bis 4 000 beträgt. Bevorzugt besitzt das Bisolefin die Formel:



worin t_0 eine ganze Zahl von 6 bis 10 bedeutet.

[0025] Die Iod- und/oder Bromatome in der Kette und/oder in der Endposition des Polymers können durch bromierte und/oder iodierte „Aushärtungsstellen“-Comonomere eingeführt werden, wie beispielsweise durch die folgenden:

- Brom- und/oder Iod($\text{C}_2\text{-C}_{10}$)olefine, die mindestens ein Atom, vorzugsweise ein bis drei Brom- und/oder Iodatome, enthalten,
- geradkettige oder verzweigte (Per-)Fluor($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)alkylvinylether und/oder (Per-)Fluoroxalkylvinylether, die mindestens ein Iod- und/oder Bromatom enthalten.

[0026] Das Iod- und/oder Bromatom in der Polymerendposition kann auch unter Verwendung iodierter und/oder bromierter Kettenübertragungsreagenzien, wie beispielsweise den folgenden, eingeführt werden:

- Verbindungen der Formel $\text{R}_f^b(\text{I})_x(\text{Br})_y$, worin R_f^b ein (Per-)Fluoralkyl oder ein (Per-)Fluorchloralkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, während x und y ganze Zahlen zwischen 0 und 2, mit $1 \leq x + y \leq 2$, bedeuten und
- Alkali- oder Erdalkalimetalliodiden und/oder -bromiden.

[0027] Vorzugsweise enthält das Fluorelastomer Iodatome in der Kette und/oder in der Endposition.

[0028] Die bevorzugte optionale Komponente d) ist Perfluormethylvinylether (MVE) mit der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$.

[0029] Wie erwähnt, zeigen die Fluorpolymere der Erfindung die Kombination der obigen Eigenschaften.

[0030] Insbesondere die T_g -Abnahme, die durch Verwendung der Vinyletherkomponente b) erreicht wird, ist durch die Anwesenheit der $-(\text{OCF}_2\text{O})-$ -Einheit in direkter Verbindung mit der ungesättigten Stelle bedingt. Daneben ist herausgefunden worden, dass diese Einheit die Reaktivität der Vinyletherkomponente b) erhöht.

[0031] Im Vergleich zu den VDF-basierten Polymeren, optional TFE, aus dem Stand der Technik, zeigen die Polymere der Erfindung eine viel niedrigere T_g , die mit den Vinylethern aus dem Stand der Technik, die die gleiche Anzahl an Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen enthalten und in VDF-basierten Polymeren eingebaut sind, nie erhalten wurde.

[0032] Die Vorteile der Polymere der Erfindung können wie folgt zusammengefasst werden:

- bessere mechanische und elastomere Eigenschaften;
- sehr gute Reaktivität der Fluorvinyletherkomponente b), in kg an Polymer/(Stunde × Liter Wasser)
- niedrige T_g ;
- niedriger TR 10

[0033] Die Menge der Fluorvinyletherkomponente b), die verwendet werden kann, um die Perfluorelastomere der Erfindung zu erhalten, muss so sein, dass sie zum Verschwinden kristalliner Stellen führt, um so ein amorphes Copolymer zu erhalten.

[0034] Im allgemeinen ist der Anteil der Einheiten, die sich von der Fluorvinyletherkomponente b) ableiten, die den Erhalt amorpher Polymere erlaubt, vorzugsweise höher als 15 Mol-%, bevorzugter höher als 17 Mol-%. Es gibt keine Begrenzung für den maximalen Anteil von b): molare Anteile von bis zu 80–90% können allgemein verwendet werden. Wenn in dem Polymer neben den Einheiten, die sich von der Fluorvinyletherkomponente b) ableiten, Einheiten vorhanden sind, die sich von der optionalen Monomerkomponente d) und/oder von HFP und/oder CTFE (Komponente e)) ableiten, so muss der molare Gesamtanteil von b) + d) + HFP + CTFE größer als 15 Mol-% sein, bevorzugt größer als 17 Mol-%. Der molare Gesamtanteil von b) + d) kann Prozentsätze von 80–90% erreichen.

[0035] Der Anteil der Ketteneinheiten, die sich von der Bisolefinkomponente c) ableiten, beträgt allgemein 0,01 bis 2,0 Mol-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,8 Mol-%.

[0036] Der Anteil von Einheiten, die sich von den bromierten und/oder iodierten „Aushärtungsstellen“-Comonomeren ableiten, beträgt in der endgültigen Verbindung 0 bis 5 Mol-%.

[0037] Der Iod- und/oder Bromanteil aus dem Übertragungsreagenz, der in den Kettenendgruppen vorhanden ist, beträgt 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,8 Gew.-%.

[0038] Der Gesamtanteil des im perfluorierten Polymer vorhandenen Iods und/oder Broms liegt im Bereich von 0,05 bis 4 Gew.-%.

[0039] Die Fluorelastomere der Erfindung sind vorzugsweise Copolymere auf Basis von VDF, wobei VDF mit der Fluorvinyletherkomponente b) und mit der Bisolefinkomponente c) copolymerisiert wird; wobei gegebenenfalls auch ein oder mehrere Comonomere, ausgewählt aus Komponente d), Komponente e) und f), vorhanden sein können.

[0040] Die bevorzugten Monomerzusammensetzungen, in Mol-%, sind wie folgt:

VDF	5 bis 85, vorzugsweise 20 bis 85
Komponente b)	1 bis 45, vorzugsweise 5 bis 40
Komponente c)	0,01 bis 2
Iodanteil (Gew.-%)	0,05 bis 0,6
Komponente d)	0 bis 45, vorzugsweise 5 bis 30
Komponente e)	0 bis 60
Komponente f)	0 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20

wobei die Summe der Mol-% von Komponente b) + Komponente d) + Komponente e), wenn sich Komponente e) von TFE unterscheidet, so ist, dass sich ein amorphes Polymer ergibt; dabei beträgt die Summe der Mol-% der obigen Komponenten mehr als 15%, vorzugsweise mehr als 17%, und die Summe der Mol-% der Monomere entspricht 100%. Bei diesen bevorzugten Zusammensetzungen ist: b) MOVE 1 und/oder MOVE 2, c) das bevorzugte, oben angegebene Bisolefin, d) MVE, und e) HFP, gegebenenfalls in Gegenwart von TFE, oder TFE, und f) Ethylen.

[0041] Die Bisolefinkomponente c) der Formel (IA), worin Z ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest ist, kann so hergestellt werden, wie es z.B. in I. L. Knunyants et al. in Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim. 1964(2), 384–6, beschrieben wurde, während die Bisolefine, die (Per-)Fluorpolyoxyalkylen-Sequenzen enthalten, in dem US-Patent 3,810,874 beschrieben sind.

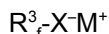
[0042] Die bromierten und/oder iodierten „Aushärtungsstellen“-Comonomere sind z.B. beschrieben in den Patenten US 4,035,565, US 4,694,045, US 4,745,165, US 4,564,662 und in der EP 199,138.

[0043] Hinsichtlich der iodierten und/oder bromierten Kettenübertragungsreagenzien wird beispielsweise auf die US-Patente US 4,243,770 und US 4,943,622 verwiesen.

[0044] Hinsichtlich der Kettenübertragungsreagenzien, die aus Iodiden und/oder Bromiden von Alkali- oder Erdalkalimetallen aufgebaut sind, wird auf das US-Patent US 5,173,553 verwiesen.

[0045] Die Herstellung von Fluorelastomeren der vorliegenden Erfindung erfolgt durch die Copolymerisation der Monomere in wässriger Emulsion in Gegenwart einer Emulsion, Dispersion oder Mikroemulsion von Perfluorpolyoxyalkylenen gemäß den US-Patenten US 4,789,717 und US 4,864,006. Vorzugsweise wird die Synthese in Gegenwart einer Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion durchgeführt.

[0046] Gemäß wohlbekannten Verfahren aus dem Stand der Technik werden Radikalstarter, z.B. Alkali- oder Ammoniumpersulfate, Perphosphate, Perborate oder Percarbonate, gegebenenfalls in Kombination mit Eisen(II)-, Kupfer- oder Silbersalzen oder anderen leicht oxidierbaren Metallen, verwendet. In dem Reaktionsmedium sind gegebenenfalls auch Tenside verschiedener Typen vorhanden, unter denen die fluorierten Tenside der Formel:



besonders bevorzugt sind, worin R^3_f eine (Per)fluor(C_5-C_{16})alkylkette oder eine (Per)fluorpolyoxyalkylkette darstellt, X^- -COO- oder -SO₃- ist, und M^+ ausgewählt ist aus H^+ , NH_4^+ und Alkalimetallion. Unter den am gebräuchlichsten verwendeten sind folgende zu nennen: Ammoniumperfluoroctanoat, (Per)fluorpolyoxyalkylene, die mit einer oder mehreren Carboxylgruppen enden, etc. (siehe US-Patent 4,990,283 und US-Patent 4,864,006).

[0047] Die Polymerisationsreaktion erfolgt allgemein bei Temperaturen im Bereich von 25°C–150°C und bei einem Druck zwischen Atmosphärendruck bis zu 10 MPa.

[0048] Alternativ oder in Kombination mit den Kettenübertragungsreagenzien, die Iod und/oder Brom enthalten, können andere, im Stand der Technik bekannte Kettenübertragungsreagenzien, wie etwa Ethylacetat, Diethylmalonat, etc., verwendet werden.

[0049] Wenn die Polymerisation abgeschlossen ist, wird das Fluorelastomer mittels konventioneller Verfahren, wie etwa der Koagulation durch Zugabe von Elektrolyten oder durch Kühlen, aus der Emulsion isoliert.

[0050] Der Fluorelastomergegenstand der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise mittels des peroxidischen Wegs ausgehärtet, und zwar gemäß bekannten Techniken durch Zugabe eines geeigneten Peroxids, das befähigt ist, beim Erhitzen Radikale zu bilden.

[0051] Unter den am häufigsten verwendeten Peroxiden sind die folgenden zu nennen: Dialkylperoxide, wie z.B. Di-terbutyl-peroxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di(terbutylperoxy)hexan; Dicumylperoxid, Dibenzoylperoxid; Di-terbutylperbenzoat; Di-[1,3-dimethyl-3-(terbutylperoxy)butyl]carbonat. Weitere peroxidische Systeme sind z.B. in den europäischen Patentanmeldungen EP 136,596 und EP 410,351 beschrieben.

[0052] Zu dem Aushärtungsgemisch werden dann andere Bestandteile hinzugegeben, wie etwa:

(A) Aushärtungs-Coreagenzien, in einer Menge, die allgemein, bezogen auf das Polymer, im Bereich von 0,5–10 Gew.-% liegt, bevorzugt bei 1–7 Gew.-%; unter diesen sind gebräuchlicherweise verwendete: Bisolefine der Formel (IA); Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat (TAIC), Tris(diallylamin)-s-triazin; Triallylphosphit; N,N-Diallyl-acrylamid; N,N,N',N'-Tetraallyl-malonamid; Trivinylisocyanurat; und 4,6-Trivinyl-methyltrisiloxan, etc. TAIC und das Bisolefin der Formel:



sind besonders bevorzugt;

(B) gegebenenfalls eine Metallverbindung, in einer Menge im Bereich von 0–15 Gew.-%, vorzugsweise 2–10 Gew.-% bezogen auf das Polymer, ausgewählt aus Oxiden und Hydroxiden zweiwertiger Metalle, wie z.B. Mg, Zn, Ca oder Pb, optional kombiniert mit einem schwach sauren Salz, wie z.B. Stearaten, Benzoeaten, Carbonaten, Oxalaten oder Phosphiten von Ba, Na, K, Pb, Ca;

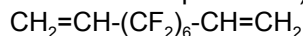
(C) gegebenenfalls saure Akzeptoren, in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Polymer, vom Nichtmetalloxid-Typ, wie etwa 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, Octadecylamin, etc. gemäß der Beschreibung in der EP 708,797;

(D) gegebenenfalls konventionelle Additive, wie etwa Verdickungsmittel, Pigmente, Antioxidantien, Stabilisatoren und dergleichen, wobei der Anteil jedes dieser Additive zwischen 0 und 10 Gew.-% bezogen auf das Polymer beträgt;

(E) gegebenenfalls Füllstoffe in Mengenanteilen von 0 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Polymer, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-%, wie z.B. Ruß, Siliziumdioxid, Bariumsulfat, Titandioxid, etc. Füllstoffe aus halbkristallinen Fluorpolymeren, wie etwa PTFE, MFA und PFA, können ebenfalls vorhanden sein;

[0053] Die Copolymere der Erfindung zeigen nach dem Aushärten mittels des peroxidischen Weges eine sehr gute Kombination von Eigenschaften, wobei sie insbesondere dem folgenden Test gerecht werden: Ein Copolymer mit der folgenden Zusammensetzung in Mol-%:

– Vinylidenfluorid (VDF)	80,92%
– Fluorvinyletherkomponente b) MOVE 1	19,00%
– Bisolefinkomponente c) der Formel	0,08%



mit folgenden Angriffsstellen für die peroxidische Vernetzung:

- Iod, das durch das iodierte Übertragungsreagenz 1,4-Diiodperfluorbutan ($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$) an den Kettenendgruppen in einer Menge vorliegt, die 0,2 Gew.-% entspricht,
- Brom, das durch das Comonomer 4-Bromheptafluorethylvinylether $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ in der Kette in einer Menge vorliegt, die 0,78 Gew.-% entspricht,

in einer Zusammensetzung, die pro 100 phr des Fluorelastomers folgendes enthält:

– Luperco® 101 XL*	2
– DRIMIX® TAIC**	4
– ZnO	5
– Black MT®N990	30

*enthaltend 45 Gew.-% an 2,5-Dimethyl-2,5-di(terbutylperoxy)hexan

**enthaltend 75 Gew.-% an TAIC

wurde unter Druck bei 160°C für 10 Minuten ausgehärtet und einer nach der Aushärtung erfolgenden Behandlung in einem Luftbetriebenen Zirkulationsofen für 4 Stunden bei 230°C unterworfen; nach einem Aufwärm-schritt von Raumtemperatur auf 230°C für eine Stunde zeigte sich die folgende Kombination von Eigenschaften:

– Bruchspannung (ASTM D 412-83)	> 13 MPa
– Bruchdehnung (ASTM D 412-83)	> 120%
– Härte (Shore A)	> 65
– Druckverformung (ASTM D 395) bei einem O-Ring	< 40%

bei 200°C für 70 h

– TR 10 (ASTM D 1329)	≤ -40°C
-----------------------	---------

[0054] Die Fluorelastomere der vorliegenden Erfindung können auch ionisch gehärtet werden. Zu dem Aushärtungsgemisch werden neben den Komponenten (B), (C), (D) und (E) geeignete Aushärtungs- und Beschleunigungsmittel, die im Stand der Technik wohlbekannt sind, hinzugegeben. Beispielsweise können als Aushärtungsmittel aromatische oder aliphatische polyhydroxylierte Verbindungen oder Derivate hiervon, wie sie z.B. in der EP 335,705 und dem US-Patent 4,233,427 beschrieben sind, verwendet werden. Unter diesen erinnern wir insbesondere an: Di-, Tri- und Tetrahydroxy-benzole, Naphthaline und Anthracene; Bisphenole, worin die zwei aromatischen Ringe durch einen aliphatischen, cyclo-aliphatischen oder aromatischen zweiwertigen Rest oder durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder auch durch eine Carbonylgruppe, miteinander verbunden sind. Die aromatischen Ringe können mit einem oder mehreren Chlor-, Fluor-, Bromatomen oder mit Carbonyl, Alkyl, Acyl substituiert sein.

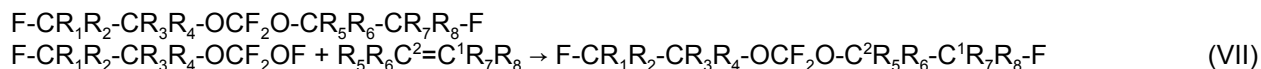
[0055] Als Beschleuniger können beispielsweise verwendet werden: Ammonium, Phosphonium, Arsonium oder quaternäre Antimonsalze (siehe z.B. EP 335,705 und US-Patent 3,876,654); Amino-Phosphoniumsalze (siehe z.B. US-Patent 4,259,463); Phosphorane (siehe z.B. US-Patent 3,752,787); iminische Verbindungen, wie sie in der EP 182,299 und der EP 120,462 beschrieben sind, etc. Addukte zwischen einem Beschleuniger und einem Aushärtungsmittel können ebenfalls verwendet werden, siehe hierzu US-Patent 5,648,429, US-Patent 5,430,381, US-Patent 5,648,430, die hier durch Referenz in Bezug genommen werden).

[0056] Es ist auch möglich, Systeme gemischter, sowohl ionischer als auch peroxidischer Aushärtung zu verwenden, wie dies in der EP 136,596 beschrieben ist.

[0057] Das Syntheseverfahren der (Per-)fluorvinyletherkomponente b) umfasst die folgenden Schritte:
a') zuerst Umsetzen des Hypofluorits mit einem fluorierten Olefin der Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$, um das folgende Hypofluorit zu erhalten:

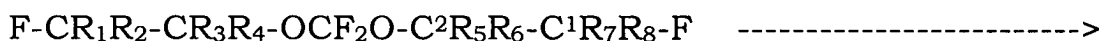


b') Umsetzen des Hypofluorits mit einem zweiten fluorierten Olefin der Formel $\text{R}_5\text{R}_6\text{C}=\text{CR}_7\text{R}_8$, um das folgende Zwischenprodukt zu erhalten:



c') Dehalogenierung oder Dehydrohalogenierung und Gewinnen des Perfluorvinylethers.

Dehalogenierung



Dehydrohalogenie-

rung



[0058] Bei diesem Syntheschema sind:

- Im Bezug auf die Formel der Verbindung (VII):
- R_1 , R_4 gleich oder verschieden und sind H, F;
- R_2 , R_3 gleich oder verschieden und sind H, Cl unter den folgenden Bedingungen: (1) wenn die abschließende Reaktion eine Dehalogenierung ist, so sind R_2 , $\text{R}_3 = \text{Cl}$, (2) wenn die abschließende Reaktion eine Dehydrohalogenierung ist, so ist einer der Substituenten R_2 , R_3 H und der andere ist Cl;
- R_5 , R_6 , R_7 , R_8 sind:
- F, oder einer von diesen ist eine geradkettige oder verzweigte Perfluor(C_1 - C_4)alkylgruppe, oder eine geradkettige oder verzweigte Perfluoroxo(C_1 - C_4)alkylgruppe mit ein bis drei Sauerstoffatomen, oder R_5 und R_7 oder R_6 und R_8 sind miteinander verbunden, um mit C^2 und C^1 einen Perfluor(C_5 - C_6)alkylring zu bilden;
- wenn einer der Reste R_5 - R_8 ein geradkettiges oder verzweigtes Fluor(C_2 - C_4)alkyl ist, oder ein geradkettiges oder verzweigtes Fluoroxo(C_2 - C_4)alkyl ist, das ein bis drei Sauerstoffatome enthält, so sind einer oder zwei der anderen R_5 - R_8 F und es sind einer oder zwei der verbleibenden, die gleich oder verschieden voneinander sind, ausgewählt aus H, Cl; wenn die aus H und Cl ausgewählten Substituenten zwei Substituenten sind, so sind sie beide mit demselben Kohlenstoffatom verbunden; wenn R_5 und R_7 oder R_6 und R_8 miteinander verbunden sind, um mit C^2 und C^1 einen Fluor(C_5 - C_6)alkylring zu bilden, so ist einer der zwei freien Substituenten von R_6 , R_8 oder R_5 , R_7 F und der andere ist ausgewählt aus H, Cl.
- Das Fluoralken, das in der Reaktion a') verwendet wird, ist austauschbar durch das der nachfolgenden Reaktion b'); in diesem Fall sind die Bedeutungen, die für die Substituenten der R_1 - R_4 -Gruppe bzw. der R_5 - R_8 -Gruppe definiert wurden, untereinander austauschbar, unter der Voraussetzung, dass die Position jedes Restes jeder der beiden Gruppen R_1 - R_4 und R_5 - R_8 im Bezug auf das $-\text{OCF}_2\text{O}-$ an der Kette der Zwischenproduktverbindung (VII) die gleiche ist, die eingenommen wird, wenn die Synthese gemäß dem obigen Schema stattfindet, und dass die beiden Olefine jeweils in den geplanten Schritten reagieren.

[0059] Bei der ersten Reaktion a') des obigen Schemas kommt ein Hypofluoritgasstrom, $\text{CF}_2(\text{OF})_2$, der in geeigneter Weise mit einem inerten Fluid verdünnt ist, in einem geeigneten, mit Auslass versehenen Reaktor am Boden desselben (erster Reaktor) in Kontakt mit einem Strom des Olefins $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$, das gegebenenfalls mit einem inerten Fluid verdünnt ist, um so die chemische Reaktion a') zu ermöglichen, bei der sich das Zwischenprodukt-Hypofluorit (VI) bildet. Um die Reaktionsstöchiometrie zu begünstigen, müssen die Reaktanten in einem etwa einheitlichen Molverhältnis oder mit einem Überschuss an $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ in den Reaktor eingeführt werden. Die Verweildauer des Gemischs in dem Reaktor kann von wenigen hundertstel Sekunden bis zu etwa 120 Sekunden reichen, in Abhängigkeit von der Reaktionsbereitschaft des Olefins, der Reaktionstemperatur und der Anwesenheit optionaler Reaktionslösungsmittel.

[0060] Die Reaktionstemperatur kann -40 bis -150°C betragen, bevorzugt -80°C bis -130°C .

[0061] Die Verbindung (VI) wird normalerweise nicht von der Reaktionsrohverbindung abgetrennt und wird bei der nachfolgenden, in Schritt b') beschriebenen Reaktion kontinuierlich weiter übertragen.

[0062] Das Verbindungsgemisch, das aus dem ersten Reaktor austritt, kann auf Raumtemperatur erwärmt werden, bevor es in den zweiten Reaktor eingespeist wird.

[0063] Bei der zweiten Reaktion b') reagiert das zweite Olefin $R_5R_6C=CR_7R_8$ im reinen Zustand oder in Lösung mit der in der ersten Reaktion erhaltenen Verbindung, wobei sich die Verbindung (VII) bildet.

[0064] Das Olefin kann konstant zugeführt werden, um so seine Konzentration im Reaktor konstant zu halten. Die Temperatur von Reaktion b') kann von -20°C bis -130°C reichen, bevorzugt von -50°C bis -100°C . Die Olefinkonzentration ist höher als oder gleich 0,01 M, bevorzugt ist die Konzentration höher als 3 M, noch bevorzugter kann auch die reine Verbindung verwendet werden.

[0065] Die in den Schritten a') und b') verwendeten Lösungsmittel sind perfluorierte oder chlorhydrofluorierte Lösungsmittel oder Fluorkohlenwasserstoffe. Beispiele für diese Lösungsmittel sind: CF_2Cl_2 , CFCl_3 , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$, CF_3CFH_2 , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$.

[0066] Bei der Reaktion c') wird die Verbindung (VII) in Abhängigkeit von den in den Schritten a') und b') verwendeten Olefinen bei der Destillation aus der Reaktionsrohverbindung einer Dechlorierung oder einer Dehydrochlorierung unterzogen, um die Vinylether der Formel (I) zu erhalten.

[0067] Dieser letzte Schritt kann unter Verwendung von Reaktionen durchgeführt werden, die im Stand der Technik ausführlich beschrieben sind. Die geeignete Auswahl der Substituenten von R_1 bis R_8 in den zwei zur Synthese verwendeten Olefinen ermöglicht es, die Vinylether der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

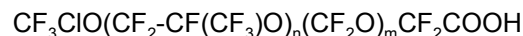
[0068] Die folgenden Beispiele werden zum Zweck der Veranschaulichung der Erfindung beschrieben und schränken deren Schutzzumfang nicht ein.

BEISPIEL 1

Copolymer VDF/MOVE 1 (81/19 Mol-%)

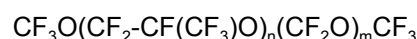
[0069] In einem 2 Liter-Autoklaven, der mit einem Rührwerk von 800 rpm ausgestattet ist, werden nach Luft-Evakuierung 1,3 Liter demineralisiertes Wasser und 20 ml einer Mikroemulsion eingeführt, die erhalten wurde durch das Mischen von:

- 4,3 ml eines Perfluorpolyoxyalkylens mit saurer Endgruppe und der folgenden Formel:



worin $n/m = 10$, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600;

- 4,3 ml einer wässrigen Lösung von NH_3 mit 30 Vol-%;
- 8,8 ml demineralisiertem Wasser
- 2,6 ml an Galden® D02 der Formel:



worin $n/m = 20$, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 450.

[0070] Das Innere des Autoklaven wurde dann auf eine Temperatur von 80°C erhitzt und diese Temperatur für die gesamte Reaktion aufrechterhalten. Es wurden dann 35 g an $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1) und 1,2 g an 1,4-Diiodperfluorbutan ($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$) hinzugegeben.

[0071] Im Autoklaven wird dann mit reinem Vinylidenfluorid (VDF) ein Druck von 8 bar (0,8 MPa) erzeugt.

[0072] Wenn dieser Schritt abgeschlossen ist, wird folgendes in den Autoklaven eingeführt:

- 0,065 g Ammoniumpersulfat (APS) als Starter;
 - 0,6 g Bisolefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$;
- Die Zugabe der Verbindung erfolgte über eine Gesamtheit von 20 Portionen von jeweils 0,03 g, startend beim Beginn der Polymerisation und für jede 5%-Zunahme bei der Monomerumsetzung;
- 8,6 g an 4-Brom-heptafluorethylvinylether $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$; die Zugabe der Verbindung erfolgte über eine Gesamtheit von 20 Portionen von jeweils 0,43 g, startend beim Beginn der Polymerisation und für jede 5%-Zunahme bei der Monomerumsetzung;
 - 112 g an $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1);
- Die Zugabe der Verbindung erfolgte über eine Gesamtheit von 19 Portionen von jeweils 5,9 g, startend bei einer Monomerumsetzung von 5% und in der Fortsetzung für jede 5%-Zunahme bei der Monomerumsetzung.

zung;

[0073] Der Druck von 8 bar (0,8 MPa) wird während der gesamten Polymerisation konstant gehalten, indem man reines Vinylidenfluorid (VDF) zuführt.

[0074] Nach 70 Minuten der Reaktion, entsprechend einer 100%igen Monomerumsetzung, wird der Autoklave abgekühlt und der Latex entnommen.

[0075] Der so erhaltene Latex wird mittels einer Lösung von Aluminiumsulfat (6 g an $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ für jeden Liter Latex) koaguliert und für 16 Stunden bei 90°C in einem Luftzirkulationsofen getrocknet. Es werden 220 g an Polymer erhalten.

[0076] Durch ^{19}F -NMR-Analyse des heiß in C_6F_6 gelösten Polymers wird der Mol-%-Anteil von MOVE 1 im Polymer, der 19% entspricht, bestimmt.

[0077] Die T_g , bestimmt durch DSC, beträgt -41°C.

[0078] Die intrinsische Viskosität des Polymers in Tetrahydrofuran (THF) beträgt 35 ml/g. Die Gewichtsprozentanteile an Iod und Brom in dem Polymer, gemessen durch XRF, betragen 0,20 Gew.-% bzw. 0,78 Gew.-%.

[0079] Die Mooney-Viskosität (ML (1 + 10'@121°C), bestimmt mittels des ATSM D 1646-Verfahrens, beträgt 7 MU.

BEISPIEL 2 (vergleichend)

Copolymer TFE/MOVE 1 (76/24)

[0080] In einem 40 ml AISI-316-Reaktor für die Polymerisation, ausgestattet mit magnetischem Rührwerk, Druckübertragung und Einlass für die Zufuhr und Entnahme der Reaktanten, werden 250 µl an Perfluorpropionylperoxid bei 3 Gewichts-% an $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 9,8 mmol an MOVE 1 und 18 mmol an Tetrafluorethylen eingeführt.

[0081] Der Reaktor wird auf eine Temperatur von -196°C abgekühlt, evakuiert, dann wieder auf Raumtemperatur gebracht und wieder abgekühlt, was zweimal erfolgt.

[0082] Am Ende der Entgasungsoperationen wird der Reaktor mittels Thermostat auf eine Temperatur von 30°C eingestellt, und das Reaktionsgemisch wird unter Magnetrühren gehalten. Der innere Druck nahm in etwa 8 Stunden (Reaktionsdauer) von 6,4 atm auf 4,7 atm ab.

[0083] Nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Monomere und dem Ablösen des Polymers unter Vakuum für 3 Stunden bei 150°C, wurden 1.100 mg an Polymer gewonnen, das als ein transparenter und farbloser Gummi erscheint.

[0084] Durch ^{19}F -NMR-Analyse des heiß in C_6F_6 gelösten Polymers wird ermittelt, dass der Mol-%-Anteil von MOVE 1 im Polymer 24% beträgt.

[0085] Die T_g , bestimmt durch DSC, beträgt -21,4°C. Die intrinsische Viskosität des Polymers, gemessen bei 30°C in Fluorinert® FC-75, beträgt 35,5 ml/g.

BEISPIEL 3 (vergleichend)

Copolymer TFE/β-PDE ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$) (77/23)

[0086] In einem Polymerisationsreaktor, der dem aus Beispiel 2 entspricht, werden 250 µl an Perfluorpropionylperoxid, 3 Gew.-% an $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 10 mmol an β-PDE und 18 mmol an Tetrafluorethylen nacheinander eingeführt.

[0087] Man folgt dem im vorigen Beispiel 2 beschriebenen Arbeitsablauf bis zum Schritt der Thermostateinstellung bei einer Temperatur von 30°C unter Magnetrühren.

[0088] Durch die an dem Polymer durchgeführte ^{19}F -NMR-Analyse wird ermittelt, dass der Mol-%-Anteil von β -PDE in dem Polymer 23% beträgt. Die durch DSC ermittelte T_g beträgt $-4,8^\circ\text{C}$.

[0089] Dieser T_g -Wert ist höher als derjenige, der für das TFE/MOVE 1-Copolymer aus Beispiel 2, das einen weitestgehend identischen Molprozent-Anteil an Vinylether enthält, ermittelt wurde.

Tabelle 1

BEISPIELE		1
Rezeptur:		
Luperco 101 XL	phr	2
Drimix TAIC	„	4
ZnO	„	5
Black MT N990		30
Iod	Gew.-%	0,2
Brom	Gew.-%	0,78
Mooney-Polymer ML _{121° (1+10)}		7
MDR arc 0,5°, 160°C, 12'		
(ASTM D 6204-97)		
ML	Lbf. in.	0,03
MH	„	14,4
ts2	„	1,1
t'50	„	2,0
t'90	„	11,7
Mechanische Eigenschaften nach		
dem Aushärten; bei 230°C		
für 1+4 h (ASTM D 412-83)		
M100	MPa	9,3
Bruchspannung	„	14,5
Bruchdehnung	%	130

Härte Shore A 69

Druckverformung

200°C für 70 h % 35

bei O-Ring (ASTM D 395)

TR 10 (ASTM D 1329) °C -40

Patentansprüche

1. Aushärtbare Fluorelastomere, die durch Polymerisation folgender Monomere herstellbar sind:

- a) hydrierte Fluor(C₂-C₈)olefine wie Vinylfluorid (VF), Vinylidenfluorid (VDF), Trifluorethylen, Perfluoralkylethylene CH₂=CH-R_f², wobei R_f² ein Perfluor(C₁-C₆)alkyl bedeutet,
b) Fluorvinylether mit der allgemeinen Formel:



worin

- R folgende Bedeutungen besitzt:
- geradkettiges oder verzweigtes (Per-)Fluor(C₂-C₆)alkyl,
- cyclisches (Per-)Fluor(C₅-C₆)alkyl,
- geradkettiges oder verzweigtes (Per-)Fluoroxy(C₂-C₆)alkyl, das ein bis drei Sauerstoffatome enthält, und
- X = F und H,

c) Bisolefine mit der allgemeinen Formel:



worin

R₁¹, R₂¹, R₃¹, R₄¹, R₅¹, R₆¹ gleich oder voneinander verschieden sind und H oder C₁-C₅-Alkyl bedeuten und Z einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₁₈-Alkyl- oder C₄-C₁₈-Cycloalkylenrest, der gegebenenfalls Sauerstoffatome enthält und vorzugsweise wenigstens teilweise fluoriert ist, oder einen (Per-)Fluorpolyoxyalkylenrest bedeutet,

d) gegebenenfalls ein oder mehrere fluorierte olefinische Comonomere, die unter folgenden ausgewählt sind:

- (Per-)Fluoralkylvinylether (PAVE) CF₂=CFOR_f², worin R_f² ein Perfluor(C₁-C₆)alkyl, beispielsweise Trifluormethyl, Heptafluorpropyl, bedeutet
- (Per-)Fluoroxyalkylvinylether CF₂=CFOX^a, worin X^a ein C₁-C₁₂-Alkyl, oder ein C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder ein (Per-)Fluoroxy(C₁-C₁₂)alkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, beispielsweise Perfluor-2-propoxypropyl, bedeutet,

e) gegebenenfalls C₂-C₈-Perfluorolefine wie Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropen (HFP) und/oder Chlortrifluorethylen (CTFE) und

f) gegebenenfalls ein oder mehrere nicht fluorierte olefinische C₂-C₈-Comonomere, beispielsweise Ethylen, Propylen, Isobuten,

wobei die Fluorelastomere Iod- und/oder Bromatome in der Kette und/oder in der Endposition enthalten und diese Halogenatome sich von "Aushärtungsstellen"-Comonomeren und/oder von zur Polymerisation verwendeten Kettenübertragungsreagentien ableiten.

2. Fluorelastomere nach Anspruch 1, wobei die Fluorolefinkomponente a) VDF ist.

3. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 und 2, wobei die Fluorvinyletherkomponente b) die allgemeine Formel:

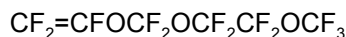


besitzt, worin Y = F und OCF₃ bedeutet und X wie oben definiert ist.

4. Fluorelastomere nach Anspruch 3, wobei die Perfluorvinylether folgende Formeln besitzen:

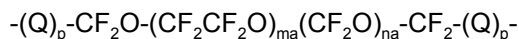


(MOVE 1)



(MOVE 2).

5. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei in Formel (IA) der Bisolefinkomponente c) R_1^I , R_2^I , R_3^I , R_4^I , R_5^I und R_6^I Wasserstoff bedeuten und Z einen Perfluor(C_4 - C_{12})alkylen- oder einen (Per-)Fluorpolyoxyalkylenrest mit der Formel:

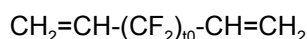


(IIA)

bedeutet, worin:

- Q einen C_1 - C_{10} -Alkylen- oder Oxyalkylenrest, der vorzugsweise ausgewählt ist unter $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$, wobei s eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, und
- p eine ganze Zahl und 0 oder 1 bedeutet und
- ma und na derartige Zahlen sind, dass das Verhältnis ma/na 0, 2 bis 5 beträgt, und das Molekulargewicht des (Per-)Fluorpolyoxyalkylenrests mit der Formel (IIA) 500 bis 10 000 und vorzugsweise 1 000 bis 4 000 beträgt.

6. Fluorelastomere nach Anspruch 5, wobei das Bisolefin die Formel:



besitzt, worin $t0$ eine ganze Zahl von 6 bis 10 bedeutet.

7. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die bromierten und/oder iodierten "Aushärtungsstellen"-Comonomere unter folgenden ausgewählt sind:

- Brom- und/oder Iod(C_2 - C_{10})olefine, die mindestens ein Atom, vorzugsweise ein bis drei Brom- und/oder Iodatome, enthalten, und
- geradkettige oder verzweigte (Per-)Fluor(C_1 - C_{10})alkylvinylether und/oder (Per-)Fluoroxo(C_1 - C_{10})alkylvinylether, die mindestens ein Iod- und/oder Bromatom enthalten.

8. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei iodierte und/oder bromierte Kettenübertragungsreagentien unter folgenden ausgewählt sind:

- Verbindungen mit der Formel $\text{R}_f^b(\text{I})_x(\text{Br})_y$, worin R_f^b ein (Per-)Fluoralkyl oder (Per-)Fluorchloralkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, während x und y ganze Zahlen zwischen 0 und 2, mit $1 \leq x + y \leq 2$, bedeuten, und
- Alkali- oder Erdalkalimetalliodiden und/oder -bromiden.

9. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 7 und 8, die Iodatome in der Kette und/oder in der Endposition enthalten.

10. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die optionale Komponente d) Perfluormethylvinylether (MVE) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ ist.

11. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei der Anteil der Einheiten, die sich von der Fluorvinyletherkomponente b) ableiten, mehr als 15 Mol-%, vorzugsweise mehr als 17 Mol-%, beträgt.

12. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei der Gesamtanteil der Einheiten, die sich von der Fluorvinyletherkomponente b), von der optionalen Monomerkomponente d) und von HFP und CTFE (Komponente e)) ableiten, mehr als 15 Mol-%, vorzugsweise mehr als 17 Mol-%, beträgt.

13. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei der Anteil der Ketteneinheiten, die sich von der Bisolefinkomponente c) ableiten, 0,01 bis 2,0 Mol-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,8 Mol-%, beträgt.

14. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei der Anteil an Einheiten, die sich von bromierten und/oder iodierten "Aushärtungsstellen"-Comonomeren ableiten, 0 bis 5 Mol-% und der Iod- und/oder Bromanteil aus dem Kettenübertragungsreagens, das in den Kettenendgruppen vorhanden ist, 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,8 Gew.-%, beträgt.

15. Fluorelastomere nach Anspruch 14, wobei der Gesamtanteil des im Polymer vorhandenen Iods und/oder Broms im Bereich 0,05 bis 4 Gew.-% liegt.

16. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 15 mit der folgenden Monomierzusammensetzung in Mol-%:

VDF	5 bis 85, vorzugsweise 20 bis 85
Komponente b)	1 bis 45, vorzugsweise 5 bis 40
Komponente c)	0,01 bis 2
Iodanteil (Gew.-%)	0,05 bis 0,6
Komponente d)	0 bis 45, vorzugsweise 5 bis 30
Komponente e)	0 bis 60
Komponente f)	0 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20,

wobei die Summe der Mol-% von Komponente b) + Komponente d) + Komponente e), wenn sich Komponente e) von TFE unterscheidet, mehr als 15%, vorzugsweise mehr als 17%, beträgt und die Summe der Mol-% der Monomere gleich 100% ist.

17. Blends, die durch den Peroxid-Weg aushärtbar sind und die Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 16 und

- A) Aushärtungsmittel mit einem Anteil von im Allgemeinen im Bereich 0,5 bis 10 Gew.-% des Polymers,
- B) gegebenenfalls eine Metallverbindung mit einem Anteil im Bereich von 0 bis 15%, die unter Oxiden und Hydroxiden zweiwertiger Metalle wie Mg, Zn, Ca oder Pb ausgewählt ist, gegebenenfalls kombiniert mit einem schwach sauren Salz, beispielsweise Stearaten, Benzoaten, Carbonaten, Oxalate oder Phosphiten von Ba, Na, K, Pb und Ca,
- C) gegebenenfalls Säureakzeptoren vom Nichtmetalloxid-Typ wie 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin und Octadecylamin mit einem Anteil von 0 bis 10 Gew.-% des Polymers,
- D) gegebenenfalls Additive wie Verdickungsmittel, Pigmente, Antioxidantien und Stabilisatoren, wobei der Anteil eines jeden dieser Additive zwischen 0 und 10 Gew.-% des Polymers beträgt, und
- E) gegebenenfalls Füllstoffe mit einem Anteil von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, des Polymers, beispielsweise Ruß, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, Titandioxid und halbkristalline Fluorpolymere, enthalten.

18. Fluorelastomere nach den Ansprüchen 1 bis 16, die durch den ionischen Weg ausgehärtet worden sind.

19. Fluorelastomere, die nach Anspruch 18 ausgehärtet sind.

20. Erzeugnisse, die sich aus Fluorelastomeren nach den Ansprüchen 17 bis 19 herstellen lassen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen