



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 18 644 T2 2007.11.22**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 379 564 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 18 644.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/11602

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 721 732.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/083755

(86) PCT-Anmeldetag: 12.04.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.10.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.01.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 07.03.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22.11.2007

(51) Int Cl.⁸: **C08F 214/18 (2006.01)**

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 16/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

283462 P 12.04.2001 US
122487 11.04.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

HINTZER, Klaus, Saint Paul, MN 55133-3427, US;
GROOTAERT, Werner M., Saint Paul, MN
55133-3427, US; KOLB, Robert E., Saint Paul, MN
55133-3427, US; MAERZ, Franz, Saint Paul, MN
55133-3427, US; SCHWERTFEGER, Werner, Saint
Paul, MN 55133-3427, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **FLUORPOLYMERE MIT SEITEN-IMIDATSTRUKTUREN**

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 eingelebt, 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**TECHNISCHES GEBIET**

[0001] Diese Erfindung betrifft Fluorpolymerzusammensetzungen mit Imidatgruppen, das Härt(en) derselben und Gegenstände, die die mindestens teilweise gehärteten Zusammensetzungen enthalten.

HINTERGRUND

[0002] Fluorhaltige Polymere (auch als "Fluorpolymere" bekannt) sind eine kommerziell brauchbare Klasse von Materialien. Zu Fluorpolymeren gehören beispielsweise vernetzte Fluorelastomere, nicht-vernetzte Fluorelastomer-gummis und semikristalline Fluorkunststoffe. Fluorelastomere zeigen signifikante Toleranz gegenüber hohen Temperaturen und aggressiven chemischen Umgebungen. Sie sind demnach für die Verwendung als Siegelmaterialien, Dichtungen und andere Formteile in Systemen, die erhöhten Temperaturen und/oder aggressiven Chemikalien ausgesetzt werden, besonders gut angepasst. Derartige Teile werden unter anderem in der chemischen Verarbeitung, in der Halbleiter-, Raumfahrt- und Erdölindustrie verwendet.

[0003] Fluorelastomere enthalten oft eine Härtungsstellenkomponente, um das Härt(en) in Gegenwart eines Katalysators zu erleichtern. Zu einer Klasse von brauchbaren Härtungsstellenkomponenten gehören Nitrilgruppe enthaltende Monomere, die in Gegenwart von Katalysatoren Triazine bilden. Diese Härtungskatalysatoren sind in der Regel Organozinnkatalysatoren, Ammoniumsalze oder Ammoniak erzeugende Verbindungen. Derartige Katalysatoren können jedoch toxisch sein und/oder erhebliche Mengen an Ionen, wie unerwünschte extrahierbare Metallrückstände, in den gehärteten Materialien freisetzen.

KURZDARSTELLUNG

[0004] Gemäß einem Aspekt betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung, die ein Fluorpolymer mit Seitenimidatgruppen ist, wobei die Imidatgruppen die Formel $-C=NH(OR)$ haben, wobei R eine aliphatische C_1 - bis C_{10} -Gruppe (vorzugsweise C_1 - bis C_5 -Gruppe) ist, wobei diese aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann. Die Imidatgruppen können direkt an das Polymergrundgerüst gebunden sein, z. B. $F_2C=CF-C=NH(OR)$ oder können Teil einer längeren Seitenkette sein, z. B. $F_2C=CF-(CF_2)_m-(OR_f^1)_n-(OR_f^2)_p-(CF_2)_q-C=NH(OR)$, wobei R_f^1 ein Perfluoralkyl mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, R_f^2 ein Perfluoralkoxy mit 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und R aus einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, wobei die aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten haben kann, m, n, p und q unabhängig 0 bis 10 sind und die Imidatgruppe endständig sein kann oder sich an jeder beliebigen anderen Position entlang dieser längeren Seitenkette befinden kann. Die Mengen der Imidat enthaltenden Struktur betragen 0,01 bis 5 Mol-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Mol-%.

[0005] Die Fluorpolymerzusammensetzung kann ferner Perfluorvinylether mit der allgemeinen Formel $CF_2=CFO(R_f^1O)_a(R_f^2O)_bR_f$ enthalten, wobei R_f^1 und R_f^2 gleiche oder unterschiedliche, lineare oder verzweigte Perfluoralkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind; a und b unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 sind und R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 (am meisten bevorzugt 1) Kohlenstoffatom(en) oder eine Perfluoralkoxygruppe mit 1 bis 15, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) ist.

[0006] Die Fluorpolymerzusammensetzung kann auch interpolymerisierte Einheiten enthalten, die von Tetrafluorethylen (TFE), gegebenenfalls Chlortrifluorethylen (CTFE) und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, die durch die Formeln $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$ und $CH_2=CR_2$ wiedergegeben werden, wobei R_f^1 und R_f^2 wie oben definiert sind und jedes R unabhängig aus einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, wobei die aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann.

[0007] In anderen Aspekten liefert die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Fluorpolymers, umfassend Polymerisieren einer Zusammensetzung, umfassend (i) ein Fluorpolymer mit einem Grundgerüst, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten aufweist, die von TFE, gegebenenfalls CTFE und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren mit den Formeln $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$ und $CH_2=CR_2$ abgeleitet sind, wobei R_f^1 ein C_1 - bis C_8 -Perfluoralkyl ist, R_f^2 ein C_1 - bis C_{15} -Perfluoralkoxy ist und jedes R unabhängig aus H, F, Cl oder einer aliphatischen C_1 - bis C_8 -Gruppe ausgewählt ist, wobei diese aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, und (ii) Imidatgruppen, die von dem Fluorpolymergrundgerüst seitenständig sind, wobei diese Imidatgruppen die Formel $-C=NH(OR)$ haben, wobei R eine aliphatische

C₁-bis C₁₀-Gruppe ist, wobei diese aliphatische Gruppe F-oder Cl-Substituenten aufweisen kann, und gegebenenfalls (iii) einen Perfluorvinylether mit der allgemeinen Formel: CF₂=CFO(R'_fO)_a(R''_fO)_bR'_f² wobei R'_f und R''_f gleiche oder unterschiedliche, lineare oder verzweigte C₁- bis C₆-Perfluoralkylengruppen sind; a und b unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 sind und R'_f² eine C₁- bis C₈-Perfluoralkylgruppe oder eine C₁- bis C₁₅-Perfluoralkoxygruppe ist. Diese Zusammensetzung kann ferner geformt, gehärtet und gegebenenfalls wärmealtert werden.

[0008] Die Erfindung liefert auch Fluorpolymergegenstände, welche die beschriebenen härbaren oder gehärteten Zusammensetzungen umfassen.

[0009] Die Zusammensetzung behält die Vorteile der Fluorpolymeren mit stickstoffhaltigen Härtungsstellenmonomeren, wie die Hochtemperaturleistungseigenschaften und chemische Beständigkeit, die in der Regel erreicht werden, wenn Organozinnverbindungen als Katalysatorsystem mit derartigen Härtungsstellenmonomeren verwendet werden.

[0010] Das erfindungsgemäße Fluorpolymerensystem ist im Wesentlichen ionenfrei. Härtungspromotoren mit niedrigem Molekulargewicht, z. B. Perfluorimidate oder Nitrile, können außerdem in das erfindungsgemäße Fluorpolymerensystem eingebbracht werden, um die Verarbeitungsparameter und/oder die Endanwendungseigenschaften einzustellen.

[0011] Die Zusammensetzungen sind in Anwendungen brauchbar, in denen die Polymerstabilität (z. B. Wärmebeständigkeit) und/oder chemische Beständigkeit von Bedeutung sind. Sie sind auch in Anwendungen zur Fertigung von Siliziumwafern brauchbar.

[0012] In der folgenden Beschreibung werden die Details der derzeit bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Andere Merkmale, Ziele und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung sowie aus den Ansprüchen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung enthält eine Zusammensetzung, umfassend ein Fluorpolymer mit Seitenimidatgruppen.

[0014] Die erfindungsgemäßen Fluorpolymeren enthalten vorzugsweise interpolymerisierte Einheiten, die von mindestens zwei Hauptmonomeren abgeleitet sind. Beispiele für geeignete Kandidaten für die Hauptmonomere sind Perfluorolefine (z. B. Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen), halogensubstituierte Fluorolefine (z. B. Chlortrifluorethylen), Perfluorvinylether (z. B. Perfluoralkylvinylether und Perfluoralkoxyvinylether) und gegebenenfalls wasserstoffhaltige Monomere, wie Olefine (z. B. Ethylen, Propylen und dergleichen) und Vinylidenfluorid.

[0015] Geeignete perfluorierte Vinylether umfassen jene mit der folgenden Formel:



wobei R'_f, R''_f, R'_f wie oben definiert sind.

[0016] Eine bevorzugte Klasse von Perfluoralkylvinylethern umfasst Zusammensetzungen mit der folgenden Formel:



wobei X F oder CF₃ ist, n 0 bis 5 ist und R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

[0017] Jene Perfluoralkylvinylether sind am meisten bevorzugt, in denen in Bezug auf die obigen Formeln 1 oder 2 n 0 oder 1 ist und R_f 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für diese perfluorierten Ether umfassen Perfluormethylvinylether, Perfluorethylvinylether und Perfluorpropylvinylether.

[0018] Andere brauchbare perfluorierte Monomere umfassen jene Verbindungen mit der folgenden Formel:



wobei R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, m 1 bis 5 ist, u 0 bis 5 ist, n 0 bis 5 ist und Z F oder CF_3 ist. Bevorzugte Mitglieder dieser Klasse sind jene, in denen $R_f C_3F_7$ oder CF_3 ist, m 1 bis 2 ist, u 0 bis 1 ist, n 1 ist und Z CF_3 ist.

[0019] Weitere erfindungsgemäß brauchbare Perfluoralkylvinylethermonomere umfassen jene mit der folgenden Formel:



wobei g 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, k eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, p 0 bis 3 ist und x 1 bis 5 ist. Bevorzugte Mitglieder dieser Klasse umfassen Verbindungen, wobei g 0 oder 1 ist, k 1 bis 5 ist, p 0 oder 1 ist und x 1 ist.

[0020] Erfindungsgemäß brauchbare Perfluoralkoxyvinylether umfassen jene mit der folgenden Formel:



wobei t 1 bis 3 ist, u 0 bis 1 ist, w 0 bis 3 ist und x 1 bis 5 ist, vorzugsweise 1. Spezielle repräsentative Beispiele für brauchbare Perfluoralkoxyvinylether umfassen $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF_3$ und $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$.

[0021] Die Zusammensetzung umfasst ferner einen Perfluorvinylether mit der folgenden allgemeinen Formel:



wobei n , m und R wie oben definiert sind. Der funktionale Perfluorvinylether ermöglicht die Härtung des Fluorpolymers ohne die Nachteile der im Stand der Technik bekannten Katalysatorsysteme.

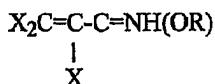
[0022] Es können auch Mischungen von Perfluoralkylvinylethern und Perfluoralkoxyvinylethern verwendet werden.

[0023] Ein Beispiel für ein brauchbares Fluorpolymer ist aus Hauptmonomereinheiten von Tetrafluorethylen und mindestens einem Perfluoralkylvinylether zusammengesetzt. In derartigen Copolymeren stellen die copolymerisierten perfluorierten Ethereinheiten etwa 10 bis etwa 45 Mol%, vorzugsweise 15 bis 35 Mol-% der in dem Polymer vorhandenen Gesamtmonomereinheiten dar.

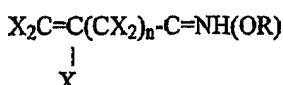
[0024] Im Fall der Fluorelastomere enthalten die Polymere mindestens 50 Mol-% interpolymerisierte Einheiten, die von TFE, CTFE oder Hexafluorpropen (HFP) abgeleitet sind. Der Rest der interpolymerisierten Einheiten ist von Vinyllethern und den Härtungsstellenmonomeren abgeleitet.

[0025] Im Fall der teilweise fluorierten Polymere enthalten die Polymere 5 bis 95 Mol-% Einheiten von Vinylidenfluorid (VDF), Propylen oder Ethylen und 95 bis 4 Mol-% Einheiten von TFE, CTFE und/oder HFP, bis zu 35 Mol-% Vinylether und bis zu 5 Mol-% Härtungsstellenmonomere.

[0026] Die erfindungsgemäßen Polymere haben eine oder mehrere Seitenimidatstrukturen mit der Formel $-C=NH(OR)$. Die Imide können direkt an das Polymergrundgerüst gebunden sein, oder über eine Alkylkette (die substituiert oder unsubstituiert sein kann), die zwischen dem Polymergrundgerüst und der Imidatstruktur angeordnet ist. Beispielsweise

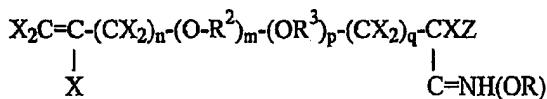


oder mit längeren Alkylketten



wobei $X = F, Cl, Br, H$ und $n = 1$ bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10. Die dazwischen angeordnete Alkylkette ist vorzugsweise perfluoriert.

[0027] Die Imidatgruppen können auch über längere Alkoxyseitenketten gebunden werden, z. B.



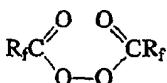
wobei R, R² und R³ unabhängig aus C₁- bis C₁₀- (vorzugsweise C₁- bis C₅-)Alkyl ausgewählt sind, die wasserstoffhaltig, teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können, n und m jeweils unabhängig 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 sind, p 0 bis 10 ist, q 0 bis 10 ist, X H, F, Cl oder Br ist, und Z F oder CF₃ ist. Bevorzugt sind perfluorierte Alkoxygruppen, wobei in diesem Fall X F ist.

[0028] Das Niveau der Imidateinheiten in der gesamten Fluorpolymerzusammensetzung ist jene Menge, die ausreicht, um in einem gewählten Material nach dem Härteln für die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu sorgen. Dieses Niveau kann von etwa 0,01 bis etwa 5 Mol-%, vorzugsweise von etwa 0,2 bis etwa 3 Mol-% variieren.

[0029] Die Imidateinheiten werden durch Copolymerisation der entsprechenden Monomere in die Polymere eingeführt. Die Monomere, z. B. der Perfluorvinylether, der die Imidatgruppe enthält, kann nach bekannten Verfahren hergestellt werden, die beispielsweise in der Z. obs. Khimi, Band 36, Nr. 9, Seiten 863-871, beschrieben sind, hier zitiert zum Zweck der Bezugnahme. Man kann beispielsweise einen nitrilhaltigen Vinylether (CF₂=CF₂-O-(CF)₅-CN) quantitativ in ein Imidat umwandeln, indem eine 1:1 Mischung aus Vinylether und Methanol in Gegenwart von Triethylamin (1%) umgesetzt wird.

[0030] Die Imidate sind gegenüber wässrigen Umgebungen oft empfindlich. Das bevorzugte Verfahren zum Polymerisieren der Imidatmonomere, entweder als freie Imidate (d. h. -C=NH(OR)) oder als Salz (z. B. -C=NH(OR)·HX), wobei HX = HCl oder andere organische oder anorganische freie Säure), erfolgt aus diesem Grunde als Lösungsmittelpolymerisation.

[0031] Die Lösungsmittelpolymerisation erfolgt z. B. in nicht-telogenen organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Halogenperfluorflüssigkeiten, z. B. R113 oder FC75. Es kann jeder lösliche Radikalinitiator verwendet werden, beispielsweise AIBN und Bisperfluoracylperoxide mit der folgenden Formel:



[0032] Die Polymerisation wird in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 80°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 15 bar durchgeführt.

[0033] Alternativ kann die Imidatstruktur eingeführt werden, indem nitrilhaltige Polymere in Imidate umgewandelt werden. Bei einer derartigen Technik wird ein Nitrilgruppe enthaltender Vinylether entsprechend der angestrebten Imidatgruppe bereitgestellt und der Nitrilgruppe enthaltende Vinylether in Gegenwart einer Base mit einem Alkohol umgesetzt. Mittels dieser Technik kann die bequemere wässrige Emulsionspolymerisation zur Herstellung des Polymers verwendet werden. Die Umwandlungsstufe zur Umwandlung der Nitrilgruppen kann außerdem unter Verwendung eines Quellmittels durchgeführt werden, wie denjenigen, die nachfolgend beschrieben werden.

[0034] Die nitrilhaltigen Fluorpolymeren können nach im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden. Das Polymerisationsverfahren kann beispielsweise durch freiradikalische Polymerisation der Monomere als Emulsionen in Wasser durchgeführt werden. Polymerisation in einer wässrigen Emulsion ist wegen der raschen und nahezu vollständigen Umwandlung der Monomere, der leichten Ableitung der Polymerisationswärme und der leichten Isolierung des Polymers oft bevorzugt. Emulsionspolymerisation beinhaltet in der Regel das Polymerisieren von Monomeren in einem wässrigen Medium in Gegenwart eines anorganischen freiradikalischen Initiatorsystems, wie Ammoniumpersulfat oder Kaliumpermanganat, und einem oberflächenaktiven Mittel oder Suspendiermittel. Außerdem können Nitrilgruppen durch ausgewählte Kettenübertragungsmittel, wie I-(CF₂)_n-CN, eingeführt werden, oder durch Verwendung eines freiradikalischen Polymerisationsverfahrens, das auch in Gegenwart eines Perfluorsulfinats durchgeführt werden kann, wie CN-(CF₂)_n-SO₂M, wobei in den beiden vorhergehenden Formeln n eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 ist und M für ein Wasserstoffatom oder ein Kation mit der Wertigkeit x steht, die 1 oder 2 ist.

[0035] Die Imidatgruppe wird vorzugsweise eingeführt, indem Nitrilgruppen (-CN) in ausgewählten Polymeren in Imidatgruppen -C=NH(OR) umgewandelt werden. Der bevorzugte Umwandlungsweg von Nitril enthaltenden

Fluoropolymeren beinhaltet die Reaktion von Nitrilen in Gegenwart einer Alkoholkomponente und einer Basenkomponente bei Umgebungstemperaturen. Als Alkoholkomponente können Alkylalkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die teilweise fluoriert sein können, und Kombinationen von mehr als einem derartigen Material verwendet werden. Das entsprechende Salz/die entsprechenden Salze des ausgewählten Alkohols oder Amine sind als Basenkomponente bevorzugt.

[0036] Im Fall von Perfluorelastomeren wird den Polymeren vorzugsweise mindestens ein Quellmittel zugegeben. Derartiges Quellmittel kann bzw. können eine teilweise fluorierte Verbindung sein, wie ein Hydrofluorether (HFE) (z. B. NovecTM Engineered Fluid HFE-7100 oder 7200, im Handel von 3M Company, St. Paul, MN, USA, (3M) erhältlich), oder jegliche andere fluorhaltige Flüssigkeit, z. B. FC 75 (FluorinertTM Fluorkohlenstofflösungsmitte, ebenfalls von 3M). Die Umwandlung der seitenständigen Nitrilgruppen des Polymers wird vorzugsweise bei Raumtemperatur oder etwas höherer Temperatur durchgeführt. Jede fluorhaltige inerte Flüssigkeit oder jedes fluorhaltige Alkanol mit einem Siedepunkt von mindestens etwa 40°C, vorzugsweise mindestens etwa 50°C, kann verwendet werden.

[0037] Im Fall von nicht perfluorierten Elastomeren kann auch ein Quellmittel verwendet werden. Bevorzugte Quellmittel umfassen Alkohole, inerte Kohlenwasserstofflösungsmitte und fluorierte Verbindungen.

[0038] Die erforderlichen Basen sind vorzugsweise aus Alkoxiden oder organischen Aminen ausgewählt, z. B. Natriummethylat oder -ethylat, Trialkylaminen, arylhaltigem Trialkylamin, Pyridin, usw. Die zur Umwandlung der Nitrile erforderlichen Mengen sind 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymers, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0039] Zur Umwandlung der Nitrilgruppe(n) wird die Mischung aus Polymer, Quellmittel, Alkohol und Base normalerweise unter Rückfluss gehalten, obwohl die Reaktion bei Raumtemperatur abläuft.

[0040] Die vollständige Umwandlung der Nitrilgruppen in Imidatgruppen ist nicht erforderlich. Das Verhältnis von Nitrilgruppen zu Imidatgruppen kann etwa 90:10 bis 0:100 betragen. Es ist bevorzugt, mindestens 50% der Nitrilgruppen in Imidatfunktionen umzuwandeln, besonders bevorzugt 60% der Nitrilgruppen umzuwandeln und am meisten bevorzugt 80% der Nitrile umzuwandeln.

[0041] Die Fluorpolymerzusammensetzungen werden vorzugsweise gehärtet, indem das härtbare Material auf eine erhöhte Temperatur erwärmt wird. Die tatsächlich gewählte Temperatur wird durch Faktoren bestimmt, zu denen das Verhältnis der in Imidate umgewandelten Nitrile, das Niveau der Perfluorimidate mit niedrigem Molekulargewicht, das Niveau der Nitrile und/oder Imidate zu dem Niveau der Fluorpolymerkomponente, die gewünschte Härtungsgeschwindigkeit und die gewünschte Durchschmorpbeständigkeit gehören. Bevorzugt ist in der Regel eine Härtungstemperatur oberhalb von etwa 150°C.

[0042] Das Fluorpolymer kann zusätzlich interpolymerisierte Einheiten aufweisen, die von anderen Härtungsstellenmonomeren als den erfindungsgemäß Imidatgruppen abgeleitet sind. Das Fluorpolymer kann beispielsweise Nitrilgruppen aufweisen, die z. B. durch Copolymerisation der wohl bekannten nitrilhaltigen Vinyl-ether eingebbracht worden sind, wie $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ und $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, wobei in diesen Formeln L = 2 bis 12, q = 0 bis 4, r = 1 bis 2; y = 0 bis 6; t = 1 bis 4 und u = 2 bis 6 sind. Zu repräsentativen Beispielen für derartige Monomere gehören $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, Perfluor-(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-octen) und $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$.

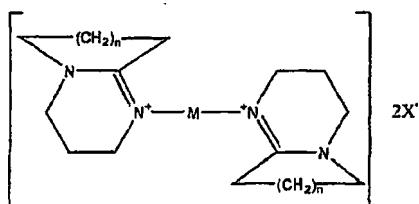
[0043] Eine andere erfindungsgemäß brauchbare Härtungsstellenkomponente ist ein Fluorpolymer oder fluoriertes Monomermaterial, das ein Halogen enthält, das an einer Peroxid-Härtungsreaktion teilhaben kann. Ein derartiges Halogen kann entlang einer Fluorpolymerkette und/oder in einer endständigen Position vorhanden sein. Das Halogen ist typischerweise Brom oder Iod. Zur Einführung des Halogens in eine Position entlang einer Fluorpolymerkette ist Copolymerisation bevorzugt. Auf diesem Wege wird eine Auswahl der oben genannten Fluorpolymerkomponenten mit einem geeigneten fluorierten Härtungsstellenmonomer kombiniert. Ein derartiges Monomer kann beispielsweise aus der allgemeinen Formel $\text{Z}-\text{R}_f-\text{O}_x-\text{CF}=\text{CF}_2$ ausgewählt sein, wobei Z Br oder I ist, R_f ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁- bis C₁₂-Fluoralkylen ist, das perfluoriert sein kann und ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, und x 0 oder 1 ist. Wenn x 0 ist, sind Beispiele für die Brom- oder Iodfluorolefine Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen, 1-Brom-2,2-difluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 und dergleichen. Wenn x 1 ist, sind Beispiele für die Brom- oder Iodfluorvinylether BrCF₂OCF=CF₂, BrCF₂CF₂OCF=CF₂, BrCF₂CF₂CF₂OCF=CF₂, CF₃CF(Br)CF₂OCF=CF₂ und dergleichen. Nicht-fluorierte Brom- oder Iodolefine, z. B. Vinylbromid und 4-Brom-1-butene, können ebenfalls

verwendet werden.

[0044] Die Menge dieser weiteren Härtungsstellenmonomere liegt im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 5 Mol-% (insbesondere etwa 0,1 bis etwa 3 Mol-%).

[0045] Die Fluorpolymerzusammensetzungen können auch mit einem oder mehreren Peroxidhärtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Peroxidhärtungsmittel sind allgemein jene, die bei Härtungstemperaturen freie Radikale erzeugen. Besonders bevorzugt sind Dialkylperoxid und Bis-(dialkylperoxid), die sich jeweils bei einer Temperatur oberhalb von 50°C zersetzen. Es ist in vielen Fällen bevorzugt, Di-tert.-butylperoxid zu verwenden, bei dem ein tertiäres Kohlenstoffatom an das Peroxidsauerstoffatom gebunden ist. Zu den brauchbarsten Peroxiden dieses Typs gehören 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexin-3 und 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan. Andere Peroxide können aus solchen Verbindungen wie Dicumylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, a,a'-Bis-(t-butylperoxydiisopropylbenzol) und Di-[1,3-dimethyl-3-(t-butylperoxy)butyl]carbonat ausgewählt werden. Allgemein werden etwa 1 bis 3 Teile Peroxid auf 100 Teile Fluorpolymer (phr) verwendet.

[0046] Die Fluorpolymerzusammensetzungen können unter Verwendung von Komplexkatalysatoren aus zweiwertigem Metall und Amin gehärtet werden, die allein oder in verschiedenen Kombinationen verwendet werden, wie in den gleichzeitig anhängigen Patentanmeldungen USSN 60/233,386 mit dem Titel "Imidate-Containing Fluoropolymer Compositions" und USSN 60/233,383 mit dem Titel "Metal Amine Complex Containing Fluoropolymer Compositions", beide eingereicht am 18. September 2000, beschrieben ist, die hier zum Zweck der Bezugnahme zitiert werden. Diese Komplexverbindungen aus zweiwertigem Metall und Amin werden durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben:



wobei M ein zweiwertiges Metall ist, X eine anionische Gruppe ist und n 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, insbesondere 3 oder 5 ist. Zu Beispielen für geeignete zweiwertige Metalle gehören Magnesium, Nickel, Zink, Kobalt, Blei, Eisen, Zinn, Cadmium und Calcium, wobei Magnesium und Zink bevorzugt sind. Zu Beispielen für geeignete anionische Gruppen gehören Halogenid- (z. B. Chlorid-, Bromid- oder Iodid-), Hydroxylat-, Alkoxylat-, Carboxylat-, Phenoxid-, Sulfonat-, Sulfat-, Sulfit-, Carbonat- und Nitratgruppen, wobei Halogenide wie Chloride bevorzugt sind. Diese Formeln beinhalten beispielsweise Komplexe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN). Diese Komplexe können beispielsweise hergestellt werden, indem DBU oder DBN in einem organischen Lösungsmittel, wie Methanol oder Aceton, gemäß dem in US-A-4,833,212 beschriebenen Verfahren mit einem Metallsalz (z. B. einem Metallhalogenid) umgesetzt wird. Außerdem kann mehr als ein derartiger Komplex verwendet werden.

[0047] Die Fluorpolymerzusammensetzungen können mit einer Katalysatorzusammensetzung gehärtet werden, die eine Verbindung mit der allgemeinen Formel $\{RA\}^{(-)}\{QR''k\}^{(+)}$ enthält, wobei R ein Wasserstoff enthaltendes, teilweise fluoriertes oder perfluoriertes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder Alkenyl, C₃- bis C₂₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Cycloalkenyl, oder C₆- bis C₂₀-Aryl oder Alkylaryl, oder perfluoriertes C₆- bis C₂₀-Aryl oder Alkylaryl ist; A ein Säureanion oder Säurederivatanion ist, Q Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Arsen oder Antimon ist, k die Wertigkeit von Q ist und jedes R'' unabhängig Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte C₁-bis C₂₀-Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkenylgruppe ist. In einer Ausführungsform ist, wenn Q Stickstoff ist, nicht jedes R'' Wasserstoff. Weitere Details finden sich in den gleichzeitig anhängigen Anmeldungen USSN 60/283,535 (Aktenzeichen des bearbeitenden Anwalts 56367USA49), USSN 60/283,464 (Aktenzeichen des bearbeitenden Anwalts 56443USA29), eingereicht am 12. April 2001, USSN 60/265,498 (Aktenzeichen des bearbeitenden Anwalts 56311USA19) eingereicht am 31. Januar 2001, und USSN 10/060,690 eingereicht am 30. Januar 2002 (Aktenzeichen des bearbeitenden Anwalts 56311US007), deren Offenbarungen hier zum Zweck der Bezugnahme zitiert werden.

[0048] Die Härtungsmittelmenge liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 (insbesondere 0,5 bis 5) Teile auf 100 Teile Fluorpolymer (phr).

[0049] Die Fluorpolymerzusammensetzungen können jegliche der Hilfsstoffe enthalten, die üblicherweise in

härtbaren Fluorpolymerformulierungen verwendet werden. Ein Material, das beispielsweise oft mit einer Fluorpolymerzusammensetzung als Teil des Peroxidhärtungssystems gemischt wird, ist ein Co-Mittel (mitunter auch als Co-Härtungsmittel bezeichnet), das aus einer mehrfach ungesättigten Verbindung zusammengesetzt ist, die mit dem Härtungsmittel zusammenwirken kann, um für eine brauchbare Härtung zu sorgen. Diese Co-Mittel können allgemein in einer Menge zugefügt werden, die zwischen 0,1 und 10 Teilen Co-Mittel auf 100 Teile Fluorpolymer (phr), vorzugsweise zwischen 1 und 5 phr liegt. Zu Beispielen für brauchbare Co-Mittel gehören Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tri(methylallyl)isocyanurat, Tris(diallylamin)-s-triazin, Triallylphosphit, N,N-Diallylacrylamid, Hexaallylphosphoramid, N,N,N',N'-Tetraalkyltetraphthalamid, N,N,N',N'-Tetraallylmalonamid, Trivinylisocyanurat, 2,4,6-Trivinylmethyltrisiloxan und Tri-(5-norbornen-2-methylen)cyanurat. Triallylisocyanurat ist besonders brauchbar. Zu anderen brauchbaren Co-Mitteln gehören die Bisolefine, die in EP-A1-0 661 304, EP-A1-0 784 064, EP-A1-0 769 521 und US-A-5,585,449 offenbart sind.

[0050] Die Fluorpolymerzusammensetzungen können auch gehärtet werden, indem andere Typen von Härtungsmitteln zusammen mit dem integralen Imidat verwendet werden, wenn die unerwünschten Merkmale des bekannten Härtungssystems toleriert werden können. Beispiele für derartige Härtungsmittel sind bekannt und umfassen Bisaminophenole (die z. B. in US-A-5,767,204 und US-A-5,700,879 beschrieben sind), Bisamidooxime (die z. B. in US-A-5,621,145 beschrieben sind), und Ammoniumsalze (die z. B. in US-A-5,565,512 beschrieben sind). Es können auch organometallische Verbindungen von Arsen, Antimon und Zinn verwendet werden, die beispielsweise in US-A-4,281,092 und US-A-5,554,680 beschrieben sind. Spezielle Beispiele sind Allyl-, Propargyl-, Triphenyl-, Allenyl- und Tetraphenylzinn und Triphenylzinnhydroxid.

[0051] Das integrale Imidathärtungssystem kann zudem nach im Stand der Technik bekannten Verfahren modifiziert werden. Es können beispielsweise Ammoniak erzeugende Verbindungen zugesetzt werden, um die Härtungsgeschwindigkeit einer speziellen Zusammensetzung zu modifizieren, obwohl durch diese Modifikation auch ein oder mehrere Vorteile der vorliegenden Erfindung verloren gehen können. Diese Ammoniak erzeugenden Verbindungen sind in der Regel bei Umgebungsbedingungen fest oder flüssig und erzeugen dann unter Härtungsbedingungen Ammoniak. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Hexamethylentetramin (Urotropin) und Dicyandiamid sowie metallhaltige Verbindungen und Triazinderivate. Weitere Details hinsichtlich dieser Ammoniak erzeugenden Verbindungen finden sich in der PCT-Veröffentlichung WO-00/09603, die hier zum Zweck der Bezugnahme zitiert wird.

[0052] Es kann vorteilhaft sein, den Fluorpolymerzusammensetzungen ein oder mehrere Oniumsalze zuzufügen, um Verarbeitungseigenschaften und letztendlich vorhandene Endeigenschaften maßzuschneidern. Beispiele für geeignete Oniumsalze sind in US-A-4,882,390 beschrieben. Zu speziellen Beispielen gehören Triphenylbenzylphosphoniumchlorid, Tributylalkylphosphoniumchlorid, Tributylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid und Triarylsulfoniumchlorid.

[0053] In die Zusammensetzungen können Additive eingebracht werden, wie Ruß, Stabilisatoren, Plastifizierungsmittel, Schmiermittel, Füllstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, die üblicherweise beim Kompoundieren von Fluorpolymer verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie angemessene Stabilität für die vorgesehenen Gebräuchsbedingungen haben. Die Tieftemperaturleistung kann insbesondere durch Einbringung von Perfluorpolyethern verbessert werden. Siehe beispielsweise US-A-5,268,405.

[0054] In Fluorpolymeren werden in der Regel auch Rußfüllstoffe verwendet, um Modul, Zugfestigkeit, Dehnung, Härte, Abriebbeständigkeit, Leitfähigkeit und Verarbeitbarkeit der Zusammensetzungen zu verbessern. Geeignete Beispiele sind MT-Ruße (mittlerer thermischer Ruß) mit den Bezeichnungen N-991, N-990, N-908 und N-907, FEF N-550 und Ofenruße mit großer Partikelgröße. Wenn Ruß mit großer Partikelgröße verwendet wird, reichen allgemein 1 bis 70 Teile Füllstoff auf 100 Teile Fluorpolymer (phr) aus.

[0055] Es können in den härtbaren Zusammensetzungen auch Fluorpolymerfüllstoffe vorhanden sein. Allgemein werden 1 bis 50 phr Fluorpolymerfüllstoff verwendet. Der Fluorpolymerfüllstoff kann als Feststoff fein zerteilt und bei der höchsten Temperatur, die zur Fertigung und Härtung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet wird, leicht dispergiert werden. Mit Feststoff ist gemeint, dass das Füllmaterial, falls es teilweise kristallin ist, eine kristalline Schmelztemperatur oberhalb der Verarbeitungstemperatur(en) der härtbaren Zusammensetzung(en) hat. Die bevorzugte Weise zum Einbringen von Fluorpolymerfüllstoff ist durch Mischen von Latizes. Dieses Verfahren einschließlich verschiedener Arten von Fluorpolymerfüllstoff ist in der USSN Nr. 09/495,600 beschrieben, eingereicht am 1. Februar 2000, deren Offenbarung hier zum Zweck der Bezugnahme zitiert wird.

[0056] Den Formulierungen können auch ein oder mehrere Säureakzeptoren zugefügt werden, wenn die An-

wesentlich extrahierbarer Metallverbindungen jedoch unerwünscht ist (wie bei Halbleiteranwendungen), sollte die Verwendung von anorganischen Säureakzeptoren jedoch minimiert und vorzugsweise ganz weggelassen werden. Zu üblicherweise verwendeten Säureakzeptoren gehören beispielsweise Zinkoxid, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, usw. Diese Verbindungen werden allgemein in der Fluorpolymerformulierung verwendet, um jegliches HF oder andere Säuren zu binden, die bei den hohen Temperaturen erzeugt werden könnten, bei denen die Fluorpolymere funktionieren sollen.

[0057] Die erfindungsgemäßen härtbaren Fluorpolymerzusammensetzungen können auch mit anderen härtbaren Fluorpolymerzusammensetzungen kombiniert werden, wie Peroxid-härtbaren Fluorpolymerzusammensetzungen. Diese zusätzlichen härtbaren Fluorpolymerzusammensetzungen verwenden typischerweise kleine Mengen an Härtungsstellenmonomeren als Comonomer. Geeignete Härtungsstellenmonomere sind jene, die, wenn sie mit einem Härtungsmittel (z. B. einem Peroxid) und vorzugsweise einem Co-Mittel kombiniert werden, eine gehärtete Zusammensetzung liefern. Diese Härtungsstellenmonomere enthalten vorzugsweise mindestens eine Halogengruppe (z. B. eine Brom- oder eine Iodgruppe).

[0058] Die härtbaren Fluorpolymerzusammensetzungen können hergestellt werden, indem das Fluorpolymer, der Katalysator, das gewählte Additiv oder die gewählten Additive, zusätzliche Härtungsmittel (soweit vorhanden) und die anderen Hilfsstoffe, soweit vorhanden, in konventionellen Kautschukverarbeitungsgeräten gemischt werden. Die gewünschten Mengen der Komponenten und anderer konventioneller Hilfsstoffe oder Bestandteile können dem härtbaren Fluorkohlenstoffgummimaterial zugefügt und mit diesem innig vermischt oder kompoundiert werden, indem beliebige der üblichen Kautschukmischgeräte verwendet werden, wie Innenmischer (z. B. Banbury-Mischer), Walzenmühlen oder jegliche andere zweckmäßige Mischvorrichtung. Die Temperatur der Mischung sollte während des Mischverfahrens typischerweise nicht über etwa 120°C steigen. Es ist bevorzugt, die Komponenten und Hilfsstoffe während des Mischens zur effektiven Härtung gleichmäßig über den Kautschuk zu verteilen.

[0059] Die Mischung wird dann verarbeitet und geformt, wie durch Extrusion (beispielsweise in Form eines Schlauchs oder einer Schlauchauskleidung) oder durch Formung (beispielsweise in Form einer O-Ring-Dichtung). Der geformte Gegenstand kann dann erwärmt werden, um die Gummizusammensetzung zu härten und einen gehärteten Gegenstand zu bilden.

[0060] Pressen der kompoundierten Mischung (d. h. Presshärten) wird üblicherweise bei einer ausreichenden Temperatur durchgeführt, um die Mischung in einer gewünschten Zeitspanne unter einem geeigneten Druck zu härten. Allgemein liegt diese zwischen etwa 95°C und etwa 230°C, vorzugsweise zwischen etwa 150°C und etwa 205°C für eine Zeitspanne von etwa 1 Minute bis 15 Stunden, in der Regel 5 Minuten bis 30 Minuten. Üblicherweise wird auf die kompoundierte Mischung in einer Form ein Druck zwischen etwa 700 kPa und etwa 20.600 kPa ausgeübt. Die Formen können zuerst mit einem Trennmittel beschichtet und vorgebrannt werden. Das geformte Vulkanisat wird dann üblicherweise (z. B. in einem Ofen) bei einer Temperatur und für eine Zeitspanne nachgehärtet, die ausreichen, um das Nachhärten abzuschließen, üblicherweise zwischen etwa 150°C und etwa 300°C, in der Regel etwa 232°C, für eine Zeitspanne von etwa 2 Stunden bis 50 Stunden oder mehr, wobei die Zeitspanne allgemein mit der Querschnittsdicke des Gegenstands zunimmt. Bei dicken Stücken wird die Temperatur üblicherweise während der Nachhärtung allmählich von der unteren Grenze des Bereichs bis zu der erwünschten Maximaltemperatur erhöht. Die verwendete Maximaltemperatur ist vorzugsweise etwa 300°C, und dieser Wert wird etwa 4 Stunden oder mehr gehalten.

[0061] Der Gegenstand kann nach dem Härteten in Luft wärmegealtert werden. Ein typisches Beispiel für ein Wärmealterungsprotokoll ist die Alterung des Gegenstands in Luft für etwa 70 Stunden bei einer Temperatur von etwa 290°C.

[0062] Die Fluorpolymerzusammensetzungen sind zur Herstellung von Gegenständen wie O-Ringen, Dichtungen, Schlauchmaterial und Siegelungen brauchbar. Derartige Gegenstände werden hergestellt, indem eine kompoundierte Formulierung der Fluorpolymerzusammensetzung mit verschiedenen Additiven unter Druck geformt wird, der Gegenstand gehärtet wird und danach einem Nachhärtungszyklus unterzogen wird. Die ohne anorganische Säureakzeptoren formulierten härtbaren Zusammensetzungen sind besonders gut für Anwendungen wie Siegelungen und Dichtungen zur Fertigung von Halbleitervorrichtungen und in Siegelungen für Hochtemperaturanwendungen in Kraftfahrzeugen geeignet.

[0063] Die Erfindung wird nun mit Hilfe der folgenden Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0064] Ein Fluorelastomer wurde durch Emulsionspolymerisation hergestellt, die 62,2 Mol-% TFE, 36,6 Mol-% Perfluormethylvinylether und 1,2 Mol-% $\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF)}_5\text{-CN}$ enthielt. Das koagulierte und getrocknete Gummi wurde zu Filmen gepresst.

[0065] Drei gepresste Filme mit einer Dicke von etwa 300 μm wurden in eine Mischung aus 50 ml Methanol und 0,5 g Triethylamin gegeben. In eine der Proben wurde ein Quellmittel gegeben (20 ml HFE 7100, erhältlich von 3M). Die Umwandlung der Nitrilgruppen in Imidatgruppen wurde durch FTIR-Messungen bei 2264 cm^{-1} für die -CN Absorption und bei 1685 cm^{-1} für die -C=NH Absorption überwacht. Das Erhöhen der Temperatur von Raumtemperatur (RT) auf 65°C reduzierte die Umwandlungszeit und erhöhte den Prozentsatz der Umwandlung. Die Umwandlungszeit wurde auch reduziert und der Prozentsatz der Umwandlung dramatisch erhöht, wenn ein Quellmittel zugefügt wurde. Die Zeitspannen der Einwirkungen und die Umwandlungs niveaus sind nachfolgend wiedergegeben:

Beisp. Nr.	Quellmittel	Temp.	Zeit	Umwandlung (%)
1A	nein	RT	1 Woche	15
1B	nein	65°C	3 Tage	30
1C	Ja	RT	3 Tage	95

Beispiel 2

[0066] Eine Mischung aus 350 g eines Polymers (62,2 Mol-% TFE, 36,5 Mol-% PMVE und 1,3 Mol-% $\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF}_2)_5\text{-CN}$), 1000 g Methanol, 10 g Triethylamin und 500 g HFE 7100 wurde 4 Tage unter Rückfluss ($\sim 60^\circ\text{C}$) gehalten. Die Nitrilgruppen wurden zu 97% in Imidate umgewandelt.

[0067] Es sind mehrere Ausführungsformen der Erfindung beschrieben worden. Dennoch ist klar, dass verschiedene Modifikationen vorgenommen werden können, ohne die Idee und den Schutzmfang der Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend:

- (a) ein Fluorpolymer mit Seitenimidatgruppen, wobei die Imidatgruppen die Formel -C=NH(OR) haben, wobei R eine aliphatische C₁- bis C₁₀-Gruppe ist, wobei diese aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, und gegebenenfalls
- (b) einen Perfluorvinylether mit der allgemeinen Formel $\text{CF}_2=\text{CFO(R}'_f\text{O)}_a(\text{R}''_f\text{O})_b\text{R}_f$, wobei R'_f und R''_f gleiche oder unterschiedliche, lineare oder verzweigte C₁- bis C₆-Perfluoralkylengruppen sind; a und b unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 sind und R_f eine C₁- bis C₈-Perfluoralkylgruppe oder eine C₁- bis C₁₅-Perfluoralkoxygruppe ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Fluorpolymer ferner interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von Tetrafluorethylen (TFE) und/oder Chlortrifluorethylen (CTFE) und gegebenenfalls einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, die durch die Formeln $\text{CF}_2=\text{CF-R}_f^1$, $\text{CF}_2=\text{CF-O-R}_f^2$ und $\text{CH}_2=\text{CR}_f^1\text{R}_f^2$ wiedergegeben werden, wobei R_f¹ C₁- bis C₈-Perfluoralkyl ist, R_f² R_f¹ oder ein C₁- bis C₁₅-Perfluoralkoxy ist und R¹ ausgewählt ist aus H, F, Cl oder einer aliphatischen C₁- bis C₈-Gruppe, wobei diese aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Seitenimidatgruppen direkt an ein Fluorpolymergrundgerüst gebunden sind, oder wobei mindestens einige der Seitenimidatgruppen eine substituierte oder unsubstituierte Alkylkette aufweisen, die zwischen den Seitenimidatgruppen und dem Polymergrundgerüst angeordnet ist, oder wobei mindestens einige Alkylketten, die zwischen Seitenimidatgruppen und dem Polymergrundgerüst angeordnet sind, Alkoxyseitenketten umfassen.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend interpolymerisierte Einheiten, die von einem anderen Härtungsstellenmonomer als dem Seitenimidat abgeleitet sind.

5. Gegenstand, umfassend die härtbare oder gehärtete Zusammensetzung der obigen Ansprüche.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend einen oder mehrere Komplexkatalysatoren aus zweiwertigem Metall und Amin.

7. Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche, ferner umfassend ein zusätzliches Härtungsmittel ausgewählt aus Bisaminophenolen, Bisamidooximen, Ammoniumsalzen, Ammoniak erzeugenden Verbindungen und organometallischen Verbindungen von Arsen, Antimon und Zinn.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend eine Katalysatorzusammensetzung, die eine Verbindung mit der allgemeinen Formel $\{RA\}^{(-)}\{QR''k\}^{(+)}$ enthält, wobei R ein wasserstoffhaltiges, teilweise fluoriertes oder perfluoriertes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder -Alkenyl, C₃- bis C₂₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Cycloalkenyl oder C₆- bis C₂₀-Aryl oder -Alkylaryl oder perfluoriertes C₆- bis C₂₀-Aryl oder -Alkylaryl ist; A ein Säureanion oder ein Säurederivatanion ist; Q Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Arsen oder Antimon ist, k die Wertigkeit von Q ist und jedes R'' unabhängig Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte C₁-bis C₂₀-Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkenylgruppe ist.

9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten umfasst, die abgeleitet sind von

(i) Tetrafluorethylen und

(ii) einem oder mehreren Perfluorvinylethern ausgewählt aus der Formel: (a) $CF_2=CFO(R'_fO)_a(R''_fO)_bR_f$, (b) $CF_2=CFO(CF_2CFXO)_nR_f$, wobei X F oder CF₃ ist; n 0 bis 5 ist und R_f eine C₁- bis C₆-Perfluoralkylgruppe ist, (c) $CF_2=CFO[(CF_2)_m(CFZ)_uO]_nR_f$, wobei R_f eine C₁- bis C₆-Perfluoralkylgruppe ist, m 1 bis 5 ist, u 0 bis 5 ist, n 0 bis 5 ist und Z F oder CF₃ ist; (d) $CF_2=CFO[(CF_2CF(CF_3)O)_g(CF_2)_kO(CF_2)]_xC_xF_{2x+1}$, wobei g 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, k eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, p 0 bis 3 ist und x 1 bis 5 ist; (e) $CF_2=CFO(CF_2)_t[CF(CF_3)]_uO(CF_2O)_wC_xF_{2x+1}$, wobei t 1 bis 3 ist, u 0 bis 1 ist, w 0 bis 3 ist und x 1 bis 5 ist; (f) $CF_2=CF-[(O-CF_2-CF(CF_3)]_n-O-(CF_2)_m-C=NH(OR_f)$ und Kombinationen davon.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Fluorpolymer ferner interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perfluorolefinen, teilweise fluorierten Olefinen, nicht-fluorierten Olefinen, Vinylidenfluorid und Kombinationen davon abgeleitet sind.

11. Verfahren zur Herstellung eines Fluorpolymers, umfassend Polymerisieren einer Zusammensetzung, umfassend:

(i) ein Fluorpolymer mit einem Grundgerüst, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten aufweist, die von Tetrafluorethylen (TFE), gegebenenfalls Chlortrifluorethylen (CTFE) und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren mit den Formeln $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$ und $CH_2=CR_2$ abgeleitet sind, wobei R_f¹ ein C₁- bis C₈-Perfluoralkyl ist, R_f² R¹ oder ein C₁- bis C₁₅-Perfluoralkoxy ist und jedes R unabhängig aus H, F, Cl oder einer aliphatischen C₁- bis C₈-Gruppe ausgewählt ist, wobei diese aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, und

(ii) Imidatgruppen, die von dem Fluorpolymergrundgerüst seitenständig sind, wobei diese Imidatgruppen die Formel -C=NH(OR) haben, wobei R eine aliphatische C₁- bis C₁₀-Gruppe ist, wobei diese aliphatische Gruppe F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, und gegebenenfalls

(iii) einen Perfluorvinylether mit der allgemeinen Formel $CF_2=CFO(R'_fO)_a(R''_fO)_bR_f^2$, wobei R_f¹ und R_f² gleiche oder unterschiedliche, lineare oder verzweigte C₁- bis C₆-Perfluoralkylengruppen sind; a und b unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 sind und R_f² eine C₁- bis C₈-Perfluoralkylgruppe oder eine C₁- bis C₁₅-Perfluoralkoxygruppe ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, ferner umfassend Formen der Mischung; Härten der geformten Mischung und gegebenenfalls Wärmealtern der gehärteten Mischung.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Seitenimidatgruppen durch Umwandeln von Nitrilgruppen eingeführt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Imidatgruppen in die Fluorpolymerzusammensetzung durch die folgenden Schritte eingeführt werden:

a) Bereitstellen eines Nitrilgruppe enthaltenden Vinylethers entsprechend der angestrebten Imidatgruppe und b) Umsetzen des Nitrilgruppe enthaltenden Vinylethers mit einem Alkohol in Gegenwart einer Base.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Stufe des Umwandelns der Nitrilgruppen unter Verwendung eines Quellmittels durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen