



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 117 T2 2005.10.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 968 246 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 117.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/04564**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 911 527.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/040432**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.10.2005**

(51) Int Cl.7: **C08K 5/00**

**C08L 27/16, C08J 11/18**

(30) Unionspriorität:

**36230 P 12.03.1997 US**  
**854787 12.05.1997 US**

(73) Patentinhaber:

**Dyneon LLC, Oakdale, Minn., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**WORM, T., Allan, Saint Paul, US; HARE, D., Erik,  
Saint Paul, US; NELSON, N., Paul, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **RECYCLING VON VULKANISIERTEN FLUORIERTEN ELASTOMEREN**

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]** Diese Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivsystems zur Verbesserung der am Ende vorhandenen Vernetzungsdichte und/oder Härtingsrheologie von mindestens teilweise vulkanisierten fluorierten Elastomeren bei deren Recycling.

**[0002]** Fluorierte elastomere Materialien (nachstehend gelegentlich als entweder fluorierte Elastomere oder Fluorelastomere bezeichnet) sind synthetische, nicht kristalline Polymere, die üblicherweise vulkanisiert oder gehärtet werden, um deren Eigenschaften zur Verwendung in einer Vielzahl von industriellen Gegenständen, wie gegossenen oder geformten Teilen, zu verbessern. Siehe beispielsweise Grootaert, W. M., Millet, G. H. und Worm, A. T., "Fluorocarbon Elastomers", Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 8, S. 990-1005, 4. Ausgabe, John Wiley & Sons, 1993. Typischerweise kommen sie in anspruchsvolleren Anwendungen zum Einsatz, wobei sie in Kontakt mit Umgebungen extremer Wärme oder aggressiver Chemikalien oder Lösungsmittel geraten.

**[0003]** Verfahren, die zur Herstellung von gegossenen Fluorelastomergegenständen, beispielsweise O-Ringen, verwendet werden, haben in der Natur der Sache einen hohen Ausschussanteil, beispielsweise 30 % oder mehr. Dieser Ausschuss, gewöhnlich als Abfall bezeichnet, kann Grate, Angusszapfen und Verteilerkanäle sowie von der Spezifikation abweichende Teile einschließen.

**[0004]** Es ist wünschenswert, dieses Ausschussmaterial erneut zu verwenden (d. h. einem Recycling zuzuführen). Aus einer Vielzahl von Gründen hat sich dies jedoch als schwierig erwiesen. Beispielsweise kann das Ausschussmaterial nicht einfach wie bei vielen Thermoplastpolymervorgängen möglich durch Vermahlen und erneutes Formen recycelt werden. In der Regel führt eine solche direkte Zugabe von Ausschussmaterial zu einer Zusammensetzung mit einer höheren Mindestviskosität. Der Anstieg der Mindestviskosität hat in der Regel einen negativen Einfluss auf spätere Verfahrensschritte, wie das Spritzgießen.

**[0005]** Im Allgemeinen wird auch beobachtet, dass die Aufnahme von Ausschussmaterial in eine Fluorelastomerformulierung einen negativen Einfluss auf sowohl die Härtingsrheologie als auch die physikalischen Eigenschaften von Gegenständen hat, die aus diesen Formulierungen hergestellt werden. Beide zeigen schlechtere Werte als diejenigen, die Formulierungen, und die daraus gebildeten Gegenstände, aufweisen, die kein Ausschussmaterial enthalten (d. h. neuwertige Formulierungen und Gegenstände).

**[0006]** Die Härtingsrheologie einer Formulierung, die Abfall enthält, kann mehrfach minderwertig sein. Beispielsweise zeigt die Härtingsrheologie im Allgemeinen eine Senkung der Scorch-Zeit, einen Anstieg der Härtingszeit und eine Verringerung der am Ende vorhandenen Vernetzungsdichte. Folglich beginnt bei Formulierungen, die Abfall enthalten, die Härtung schneller (Scorch) und es dauert entweder eine unakzeptabel lange Zeit, bis der gewünschte Härtingsgrad oder die gewünschte Vernetzungsdichte erreicht ist, oder der gewünschte Härtingsgrad oder die gewünschte Vernetzungsdichte wird nicht erreicht. Beide Auswirkungen sind unerwünscht.

**[0007]** Die Verwendung von Ausschussmaterial hat in der Regel auch einen negativen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der fertigen Gegenstände. So ist beispielsweise die Beständigkeit gegenüber Druckverformung verringert. Dies ist dann unerwünscht, wenn der fertige Gegenstand, wie ein O-Ring oder eine Dichtung, beispielsweise zur Ausbildung einer Abdichtung verwendet wird. Derartige Anwendungen verlangen in der Regel eine hohe Beständigkeit gegenüber Druckverformung.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivsystems, das

- (i) ein Härtingsverbesserungsadditiv und gegebenenfalls
- (ii) ein Vernetzungsmittel für einen Fluorelastomerkautschuk und gegebenenfalls
- (iii) einen Beschleuniger

umfasst, zur Verbesserung der am Ende vorhandenen Vernetzungsdichte und/oder Härtingsrheologie von mindestens teilweise vulkanisierten Fluorelastomeren zum Zwecke des Recyclings oder der Wiederverwendung von mindestens teilweise vulkanisierten Fluorelastomeren. Es werden Zusammensetzungen beschrieben, die das mindestens teilweise vulkanisierte Fluorelastomer (ein Recycling-Bestandteil) enthalten und die aufgrund der Verwendung des Additivsystems eine Härtingsrheologie aufweisen, die der von neuwertigen Fluorelastomerzusammensetzungen, d. h. Zusammensetzungen, die keine zuvor vulkanisierten Fluorelastomere enthalten, ähnlich ist. Es werden auch Zusammensetzungen beschrieben, die den Recycling-Bestandteil enthalten und die aufgrund der Verwendung des Additivsystems verbesserte physikalische Eigenschaften aufwei-

sen.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Mittel zum Recycling eines zuvor vulkanisierten (d. h. vernetzten) fluorierten Elastomers bereit, wobei die vorstehend besprochenen negativen Auswirkungen im Wesentlichen vermieden werden. Die Verwendung des Additivsystems führt verglichen mit bisherigen Versuchen zum Recycling von Abfallfluorelastomeren zu einer wesentlichen Verbesserung der Scorch-Zeit und der Vernetzungsdichte. Demzufolge können Fluorelastomerzusammensetzungen auf praktisch die gleiche Weise wie neuwertige Fluorelastomerzusammensetzungen verarbeitet werden. Weiterhin sind die physikalischen Eigenschaften der vernetzten Fluorelastomere (beispielsweise Zugfestigkeit und Druckverformungsrest) deutlich verbessert. Tatsächlich sind diese Eigenschaften annähernd so gut wie diejenigen, die durch die Vernetzung neuwertiger Fluorelastomere erhalten werden.

**[0010]** Die folgenden Begriffe haben in der gesamten Beschreibung die folgenden Bedeutungen: "Fluorierter Elastomerkautschuk" und "Fluorelastomerkautschuk" bedeuten ein im Wesentlichen nicht vernetztes Polymer, das im Wesentlichen kein elastomeres Verhalten zeigt, das aber vernetzt werden kann, um ein solches Verhalten hervorzubringen. Dieser Kautschuk wird hierin auch als neuwertiger Kautschuk bezeichnet. Ein neuwertiger Kautschuk kann auch Bestandteile einer geeignet formulierten und vulkanisierbaren neuwertigen Verbindung enthalten.

**[0011]** "Mindestens teilweise vulkanisiertes Fluorelastomer" bedeutet ein Fluorpolymer, das einen messbaren Vernetzungsgrad hat und erkennbares elastomeres Verhalten zeigt. Diese Fluorelastomere wurden mit anderen Materialien, wie Vernetzungsmitteln, Säureakzeptoren, Füllstoffen, Färbemitteln, Beschleunigern, Verarbeitungshilfsmitteln usw. compoundingiert. Das mindestens teilweise vulkanisierte Material wird hierin auch als der Recycling-Bestandteil bezeichnet.

**[0012]** [Fig. 1](#) zeigt vier Kurven, die die Härtungsreologie verschiedener Fluorelastomermaterialien darstellen. Kurve **10** zeigt die Härtungsreologie eines neuwertigen Elastomerkautschuks. Kurve **20** zeigt die Härtungsreologie einer Kombination aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk und einem Recycling-Bestandteil. Kurve **30** zeigt die Härtungsreologie einer Kombination aus einem neuwertigen Fluorelastomerkautschuk, einem Recycling-Bestandteil und zusätzlichen Härtungsmitteln. Kurve **40** zeigt die Härtungsreologie einer Kombination aus neuwertigem Elastomerkautschuk, einem Recycling-Bestandteil, zusätzlichen Härtungsmitteln und Härtungsverbesserungsadditiven. Kurve **10**, **20** und **30** sind Beispiele für den Stand der Technik. Kurve **40** ist ein Beispiel für die vorliegende Erfindung. Die in [Fig. 1](#) dargestellten Kurven wurden mit nachstehend beschriebenen Zusammensetzungen (von denen einige einen Recycling-Bestandteil enthalten) unter Zuhilfenahme eines Rheometers Moving Die (MDR), Modell 2000, von Monsanto gemäß ASTM 5289-93A bei 177 °C, keine Vorerwärmung, 12 Minuten Dauer und einem 0,5° Bogen erzeugt.

**[0013]** Die einmaligen Vorteile der vorliegenden Erfindung werden unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) offensichtlich. Wie vorstehend erwähnt, ist Kurve **10** eine Kurve der Härtungsreologie eines neuwertigen, compoundingierten Fluorelastomerkautschuks. Nach einem anfänglichen Abfall des Drehmoments zeigt die Zusammensetzung ein im Wesentlichen stabiles Drehmoment über einen vergleichsweise langen Zeitraum, wonach das Drehmoment rasch auf den endgültigen oder maximalen Wert ansteigt. Dieser schnelle Anstieg des Drehmoments wird durch den im Wesentlichen senkrechten Abschnitt **11** der Kurve **10** dargestellt. Dieser schnelle Anstieg des Drehmoments entspricht einem schnellen Anstieg der Viskosität der Zusammensetzung während der Vernetzung. Die in Kurve **10** dargestellte Rheologie ermöglicht einen ausreichend langen Einleitungszeitraum, in der die Zusammensetzung vor Beginn der Härtung geformt oder gegossen werden kann. Diese Rheologie zeigt auch den schnellen Abschluss des Härtungszyklus nach Beginn der Härtung. Das bedeutet, dass der Härtungszyklus nicht unnötig verlängert wird. Zusammensetzungen, die diese Art von Härtungsreologie zeigen, können, schnell vollständig geformt oder gegossen, bis zu einem Zustand, in dem sie ohne Schaden zu nehmen gehandhabt werden können, gehärtet und für ein gegebenenfalls erforderliches Nachhärten entformt werden.

**[0014]** Kurve **20** und **30** zeigen die Härtungsreologie von bekannten Versuchen des Recyclings von mindestens teilweise vulkanisierten Fluorelastomeren. In jedem dieser Fälle ist die Härtungsreologie wesentlich schlechter. Nach dem anfänglichen Abfall des Drehmoments ist der Anstieg des Drehmoments nicht so rasch wie bei dem neuwertigen Material von Kurve **10**. Dies ist anhand der geringeren Steigungen **21** und **31** von Kurve **20** und **30** ersichtlich. Außerdem ist das maximale Drehmoment geringer als das, was mit dem neuwertigen Material aus Kurve **10** erreicht wird. Dies zeigt an, dass eine geringere Vernetzungsdichte erreicht wurde. Demzufolge ist die Verarbeitung solcher Materialien schwieriger (z. B. Verwendung bei der Herstellung von Teilen) und ihre physikalischen Eigenschaften sind im Vergleich zu solchen neuwertigen Zusammensetzungen

geringer.

**[0015]** Kurve **40** ist eine Kurve der Härtingsrheologie einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Es ist offensichtlich, dass sie der Härtingsrheologie von Kurve **10** des neuwertigen, compoundierten Fluorelastomerkautschuks dicht folgt. Nach dem anfänglichen Abfall des Drehmoments steigt das Drehmoment fast so schnell wie das des neuwertigen Materials und erheblich schneller als das bekannter Zusammensetzungen an. Vergleiche Steigung **41** mit Steigung **11** und Steigung **41** mit Steigung **21** und **31**.

**[0016]** Das maximale Drehmoment, das mit der Zusammensetzung von Kurve **40** erreicht wird, ist auch eine gute Näherung desjenigen des neuwertigen Materials und erheblich höher als das jeder der beiden bekannten Zusammensetzungen, die beispielhaft durch Kurve **20** und **30** wiedergegeben sind. Das zeigt an, dass Fluorelastomerezusammensetzungen durch Verwendung eines erfindungsgemäßen Additivsystems eine höhere Vernetzungsdichte erreichen, auf praktisch dieselbe Art wie neuwertige Materialien verarbeitet werden können und physikalische Eigenschaften aufweisen, die im Wesentlichen gleich denjenigen von neuwertigen Materialien und im Wesentlichen besser als diejenigen bekannter Zusammensetzungen sind.

**[0017]** Fluorelastomerkautschuke, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind elastomere Polymere eines oder mehrerer Fluoromomere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Chlortrifluorethylen, 2-Chlorpentafluorpropylen, perfluoriertem Alkylvinylether, perfluoriertem Alkylallylether, Tetrafluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen, Dichlordifluorethylen, Trifluorethylen, 1,1-Chlorfluorethylen, 1,2-Difluorethylen, Bromtrifluorethylen, Bromdifluorethylen und Bromtetrafluorbuten. Die vorstehend genannten ein oder mehreren Fluoromomere können gegebenenfalls mit fluorfreien olefinischen Monomeren, wie Ethylen und Propylen, copolymerisiert sein.

**[0018]** Die bevorzugten Elastomerkautschuke sind Copolymere von Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und gegebenenfalls Tetrafluorethylen. Diese Polymere umfassen vorzugsweise zwischen etwa 15 und etwa 50 Mol-% Hexafluorpropylen und bis zu 30 Mol-% Tetrafluorethylen. Mischungen oder Gemische verschiedener fluorierter Elastomerkautschuke und Fluorelastomerkautschuke mit unterschiedlichen Viskositäten oder Molekulargewicht sind ebenfalls geeignet.

**[0019]** Die erfindungsgemäß nützlichen Fluorelastomerkautschuke können als reiner Kautschuk, der frei von anderen Additiven ist, vorliegen. Alternativ können sie als compoundierte Mischungen des Kautschuks mit verschiedenen anderen Bestandteilen vorliegen. Solche Bestandteile umfassen beispielhaft Härtungsmittel, Säureakzeptoren, Füllstoffe und Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente.

**[0020]** Es gibt zahlreiche im Handel erhältliche Fluorelastomerkautschuke, die erfindungsgemäß genutzt werden können. Dazu gehören die Fluorelastomere FLUOREL, die von Dyneon LLC, St. Paul, Minnesota, verkauft werden. Beispiele dieser Fluorelastomere schließen die Güteklassen FE, FC, FT, FG, FA und FX ein. Zu weiteren im Handel erhältlichen Fluorelastomerkautschuken, die erfindungsgemäß verwendet werden können, gehören die Fluorelastomere TECHNAFLON (erhältlich von Ausimont S.p.A, Mailand, Italien), die Fluorelastomere VITON (erhältlich von DuPont-Dow LLC, Wilmington, Del.) und die Fluorelastomere DIAEL (erhältlich von Daikin Industries Ltd.). Zahlreiche dieser Kautschuke liegen mit darin eingearbeitetem Härtungsmittel vor.

**[0021]** Der Fluorelastomerkautschuk ist ein neuwertiges (d. h. nicht vulkanisiertes) Polymer, dem der Recycling-Bestandteil zugesetzt wird. Die genaue Menge des erfindungsgemäß verwendeten Fluorelastomerkautschuks ist nicht entscheidend. Tatsächlich ist es bei der Umsetzung der Erfindung nicht notwendig, überhaupt einen neuwertigen Fluorelastomerkautschuk zu verwenden. Wenn jedoch ein neuwertiger Fluorelastomerkautschuk verwendet wird, umfasst dieser wenigstens 50 Gew.-% der am Ende vorhandenen Zusammensetzung.

**[0022]** Der erfindungsgemäß verwendete Recycling-Bestandteil umfasst ein entweder teilweise oder vollständig vulkanisiertes Fluorelastomer (nachstehend als "gehärtetes Fluorelastomer" bezeichnet). Das gehärtete Fluorelastomer ist das Produkt, das durch Vernetzung des vorstehend beschriebenen Fluorelastomerkautschuks erhalten wird.

**[0023]** Der Recycling-Bestandteil umfasst typischerweise ein oder mehrere Härtungsmittel, Säureakzeptoren, Füllstoffe und häufig Verarbeitungshilfsmittel und Färbemittel. Der Anteil dieser im Recycling-Bestandteil vorhandenen Materialien ist für die Erfindung nicht entscheidend. Tatsächlich hat der Anteil eine große Schwankungsbreite.

**[0024]** Der Recycling-Bestandteil umfasst typischerweise Grate oder von der Spezifikation abweichendes

Material. Grate (oder Verteilerkanäle) ist überschüssiges Material, das beim Gießen eines Gegenstands (oder einer Reihe von Gegenständen) anfällt. Grate sind im Allgemeinen nur teilweise vulkanisiert und somit nur teilweise vernetzt. Von der Spezifikation abweichendes Material schließt Teile ein, die Oberflächendefekte aufweisen, die die Maßtoleranz nicht erfüllen, die nicht vollständig geformt sind oder die nicht die erforderlichen physikalischen Eigenschaften aufweisen. Sie können entweder teilweise oder ganz vulkanisiert sein.

**[0025]** Im Recycling-Bestandteil können ein oder mehrere gehärtete Fluorelastomere verwendet werden. Außerdem kann das gehärtete Fluorelastomer aus demselben oder einem anderen Kautschuk als demjenigen, der für die Herstellung des neuwertigen Fluorelastomerkautschuks verwendet wurde, hergestellt sein.

**[0026]** Zu nützlichen primären Fluorelastomeren gehören dieselben Materialien, die vorstehend als Ausschussprodukt aufgezählt sind. Das Recycling eines ähnlichen teilweise vulkanisierten oder vollständig vulkanisierten Fluorelastomers zurück zu einem primären Fluorelastomer vom selben Typ oder wenigstens eines Typs, der sich von denselben Monomerbestandteilen ableiten lässt, ist wahrscheinlich das Einfachste. In dem beschriebenen Verfahren können jedoch auch Materialien verwendet werden, die nicht ähnlich sind.

**[0027]** Die Menge des erfindungsgemäß verwendeten Recycling-Bestandteils wird von den gewünschten Verarbeitungseigenschaften und physikalischen Eigenschaften des fertigen Gegenstands beeinflusst. Bei weniger anspruchsvollen Anwendungen sind höhere Anteile des Recycling-Bestandteils möglich. Dazu kann die Verwendung von Anteilen von bis zu 100 % Recycling-Bestandteil mit nachstehend beschriebenen Härtingsverbesserungsadditiven gehören.

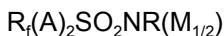
**[0028]** Bei anspruchsvolleren Anwendungen, wie denjenigen, die eine höhere Beständigkeit gegenüber Druckverformung verlangen oder eine maximale Vernetzungsdichte, ist die Verwendung von bis zu 50 % Recycling-Bestandteil mit nur wenig oder gar keiner Verringerung der entscheidenden physikalischen Eigenschaften möglich.

**[0029]** Das erfindungsgemäß verwendete Additivsystem umfasst ein Härtingsverbesserungsadditiv, gegebenenfalls ein Vernetzungsmittel und gegebenenfalls einen Beschleuniger.

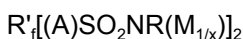
**[0030]** Die erfindungsgemäß verwendeten Härtingsverbesserungsadditive verbessern die Härtingsrheologie der bekannten Versuche zum Recycling gehärteter Fluorelastomere. Dies wird anhand der Verbesserung der am Ende vorhandenen Vernetzungsdichte einer Recycling-Bestandteil enthaltenden Zusammensetzung im Vergleich zur am Ende vorhandenen Vernetzungsdichte einer bekannten Recycling-Bestandteil enthaltenden Zusammensetzung nachgewiesen. Es ist besonders bevorzugt, dass die Verwendung des erfindungsgemäßen Additivsystems auch zu niedrigeren Werten für den Druckverformungsrest führt als dies bei bekannten Recycling-Bestandteil enthaltenden Zusammensetzungen der Fall ist.

**[0031]** Zu Beispielen für nützliche Härtingsverbesserungsadditive gehören fluoraliphatische Sulfonamide und Radikalfänger. Kombinationen dieser Materialien können, falls erwünscht, verwendet werden. So können beispielsweise ein oder mehrere fluoraliphatische Sulfonamide oder ein oder mehrere Radikalfänger verwendet werden. Weiterhin können ein oder mehrere fluoraliphatische Sulfonamide und ein oder mehrere Radikalfänger verwendet werden.

**[0032]** Die erfindungsgemäß nützlichen fluoraliphatischen Sulfonamide haben typischerweise eine oder zwei Sulfonamidogruppen. Eine nützliche Klasse dieser Materialien kann durch folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



oder



worin

$R_f$  einen einwertigen fluoraliphatischen Rest mit beispielsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,  $R'_f$  einen zweiwertigen fluoraliphatischen Rest mit beispielsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,

A eine organische Verbindungsgruppe wie  $-CR^1R^2-$ ,  $-CR^1R^2CR^3R^4-$  und  $-CR^1=CR-$  darstellt, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatom, Fluoratom, Chloratom und Niederal-

kylgruppe mit beispielsweise 1 bis 2 Kohlenstoffatomen,

R ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit beispielsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und

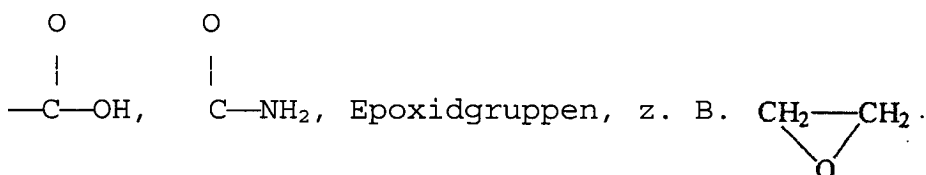
M ein Wasserstoffatom oder ein Salz bildendes Kation mit der Wertigkeit x, das für 1, 2 oder 3 steht, darstellt.

**[0033]** Der einwertige fluoraliphatische Rest  $R_f$  ist eine fluorierte, stabile, inerte, nicht polare, gesättigte Gruppierung. Er kann geradkettig, verzweigt und, falls groß genug, cyclisch oder eine Kombination davon sein, wie alkylcycloaliphatische Reste. Im Allgemeinen weist  $R_f$  1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 10, auf und enthält 40 bis 83 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 78 Gew.-%, Fluor. Besonders nützliche Verbindungen sind diejenigen, in denen die  $R_f$ -Gruppe vollständig oder wesentlich fluoriert ist, wie dies der Fall ist, wenn  $R_f$  für Perfluoralkyl,  $C_nF_{2n+1}$ , steht, worin n für 1 bis 20 steht.

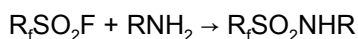
**[0034]** Der zweiwertige fluoraliphatische Rest  $R'_f$  ist eine fluorierte, stabile, inerte, nicht polare, gesättigte Gruppierung. Er kann geradkettig, verzweigt und, falls groß genug, cyclisch oder eine Kombination davon sein, wie alkylcycloaliphatische Direste. Im Allgemeinen weist  $R'_f$  1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 10, auf. Besonders nützliche Verbindungen sind diejenigen, in denen die  $R'_f$ -Gruppe Perfluoralkyl,  $C_nF_{2n}$ , worin n für 1 bis 20 steht, oder Perfluorocycloalkyl,  $C_nF_{2n-2}$ , worin n für 5 bis 20 steht, ist.

**[0035]** Was entweder  $R_f$  oder  $R'_f$  betrifft, kann die Hauptkette oder Kohlenstoffatome von zweiwertigen Sauerstoff- oder dreiwertigen Stickstoffheteroatomen unterbrochen sein, wobei jedes davon nur an Kohlenstoffatome gebunden ist, wobei aber bei Vorhandensein solcher Heteroatome die Hauptkette nicht mehr als ein Heteroatom je zwei Kohlenstoffatome enthält. Es kann gelegentlich ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom oder Chloratom vorhanden sein; sofern vorhanden, sind diese jedoch nicht mehr als einmal je zwei Kohlenstoffatome in der Kette vorhanden. Wenn  $R_f$  oder  $R'_f$  eine cyclische Struktur darstellen oder enthalten, weist eine solche Struktur vorzugsweise 5 oder 6 Atome im Ring auf, wobei 1 oder 2 davon die Heteroatome darstellen können. Beispiele für  $R'_f$  sind fluoriertes Alkyl, beispielsweise  $-C_4F_8-$ ,  $-C_6F_{12}-$ . Wenn  $R_f$  als ein bestimmter Rest angegeben ist, beispielsweise  $C_8F_{17}-$ , ist dies so zu verstehen, dass dieser Rest eine Durchschnittsstruktur einer Mischung, beispielsweise  $C_6F_{13}-$  bis  $C_{10}F_{21}-$ , darstellen kann, die auch verzweigte Strukturen einschließen kann.

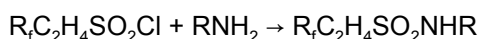
**[0036]** Wenn R für einen Alkylrest steht, kann dieser nicht substituiert oder substituiert sein. Zu nützlichen Substituenten gehören beispielsweise Carbonylgruppen, z. B.



**[0037]** Fluoraliphatische Sulfonamide, die sich bei der Umsetzung der Erfindung als Härtungsmittel eignen, schließen bekannte Verbindungen ein [siehe beispielsweise US-Patent Nr. 2,732,398 (Brice et al.)]. Sie können durch die Reaktion von Ammoniak oder primären Aminen mit Perfluoralkansulfonylfluoriden (erhalten durch elektrochemische Fluorierung von Alkyl- oder Alkylsulfonylhalogeniden) hergestellt werden, wie dies anhand des nachfolgenden Reaktionsschemas dargestellt ist:



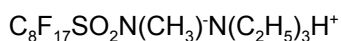
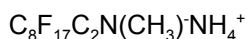
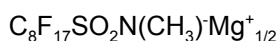
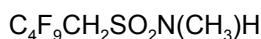
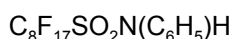
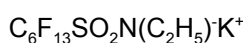
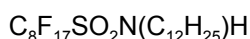
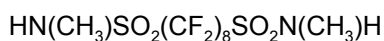
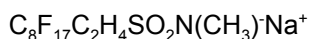
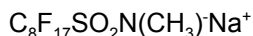
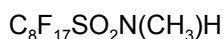
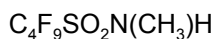
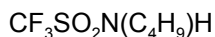
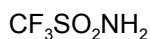
**[0038]** Sie können auch gemäß den in US-Patent Nr. 4,296,034 (Bouvet et al.) beschriebenen Verfahren hergestellt werden, d. h.



**[0039]** Salze der Sulfonamide können durch die Reaktion der sauren Sulfonamidverbindung mit einer geeigneten Base, wie beispielsweise in US-Patent Nr. 2,803,656 (Ahlbrecht et al.) beschrieben, hergestellt werden:



**[0040]** Zu repräsentativen fluoraliphatischen Sulfonamidverbindungen, die für die Umsetzung der Erfindung geeignet sind, gehören die Folgenden:



**[0041]** Radikalfänger stellen eine weitere erfindungsgemäß nützliche Klasse von Härtingsverbesserungsadditiven dar. Radikalfänger sind typischerweise Wasserstoff abgebende Verbindungen. Sie können in geringen Konzentrationen vorliegen. Zu erfindungsgemäß nützlichen Radikalfängern gehören diejenigen, die bekannt und im Handel erhältlich sind. Siehe beispielsweise "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," Band 2, S. 75-82 und 86-90, John Wiley & Sons, 1985. Zu repräsentativen Beispielen nützlicher Radikalfänger gehören Phenolverbindungen, Phosphitverbindungen, Thioesterverbindungen und Aminverbindungen.

**[0042]** Zu nützlichen Phenolverbindungen gehören sowohl Mono-, Di- als auch Polyphenole. Beispiele für diese Materialien sind Di-tert-butylphenol, styrolisiertes Phenol, 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol) und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxybenzyl)-benzol.

**[0043]** Zu nützlichen Phosphitverbindungen gehören Tris(nonylphenyl)phosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit und Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphit.

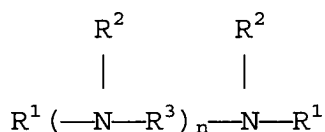
**[0044]** Zu Beispielen nützlicher Thioesterverbindungen gehören Distearylthiopropionat, Didodecyl-3,3'-thiodipropionat, Dimyristylthiodipropionat und Ditridecylthiodipropionat.

**[0045]** Beispiele nützlicher Aminverbindungen schließen ein oder mehrere (und vorzugsweise ein oder zwei) Aminostickstoffatome und mindestens eine Arylgruppe (oder Gruppe mit einer oder mehreren Arylgruppierungen) ein, die an ein Aminostickstoffatom gebunden ist. Jedes Aminostickstoffatom der Aminverbindung ist vorzugsweise an eine Arylgruppe oder eine Gruppe mit einer oder mehreren Arylgruppierungen gebunden. Kein Aminostickstoffatom der Aminverbindung kann jedoch direkt an das Methylen-Kohlenstoffatom einer Arylmethylengruppe gebunden sein.

**[0046]** Zu repräsentativen Klassen nützlicher Aminverbindungen gehören Diaryldiamine, Diarylamine, Diarylarylendiamine, Dialkylarylendiamine, Diarylalkylendiamine, Tetraalkylarylendiamine, Tetraarylarylendiamine, Tetra(Alkyl-/Aryl-Mischung)arylendiamine und Tetra(Alkyl-/Aryl-Mischung)alkylendiamine. Zahlreiche dieser erfindungsgemäß nützlichen Aminverbindungen sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich, siehe beispielsweise Nicholas P. P., Luxeder, A. M., Brooks, L. A., Hommes, P.A., "Antioxidant and Antiozonants",

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 3, S. 128-142, 3. Ausgabe, John Wiley & Sons, 1978.

**[0047]** Eine nützliche Klasse Aminverbindungen kann durch die folgende Formel dargestellt werden:



worin:

$R^1$  unabhängig ausgewählt ist aus substituierten und nicht substituierten Alkyl-, Aryl- und Alkarylgruppen;

$R^2$  unabhängig ausgewählt ist aus H und substituierten und nicht substituierten Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen;

$R^3$  ausgewählt ist aus substituierten oder nicht substituierten Arylen-, Alkylen-, Alkarylen- und Aralkylengruppen;

n eine Zahl von 0 bis 3 ist;

mindestens eine  $R^1$ -,  $R^2$ - oder  $R^3$ -Gruppe eine Arylgruppe oder eine Gruppe mit einer oder mehreren Arylgruppierungen ist und

kein Aminostickstoffatom direkt an das Methylenkohlenstoffatom einer Arylmethylengruppe (z. B. Benzyl) gebunden ist. Zu Beispielen für Substituenten an den Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gehören Halogenatome, Alkyl- (beispielsweise Methyl-, Octyl- und t-Butyl-), Alkoxy-, Alkylthio- und Arylgruppen.

**[0048]** Beispiele für besonders nützliche Aminverbindungen sind N,N'-Di-beta-naphthyl-para-phenylendiamin (d. h.  $C_{10}H_7-NH-C_6H_4-NH-C_{10}H_7$ , früher im Handel erhältlich als "AGERITE WHITE",  $C_6H_5-NH-C_6H_4-NH-C_6H_5$ , im Handel erhältlich als "AGERITE DPPD", wobei beide Verbindungen von R. T. Vanderbilt Company, Inc., vertrieben werden,  $C_6H_5-NH-C_6H_5$  und para-Cl- $C_6H_4-N(C_6H_5)-C_6H_4-N(C_6H_5)-C_6H_4-Cl$ -para.

**[0049]** Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von im Handel erhältlichen Aminverbindungen auf, einschließlich der Materialien AGERITE™, die für die Erfindung nützlich sind.

Aminstruktur	MG	Quelle	Produktbezeichnung
$C_{10}H_7-NH-C_6H_4-NH-C_{10}H_7$	360	Vanderbilt	AGERITE WHITE
$C_6H_5-NH-C_6H_4-NH-C_6H_5$	260	Vanderbilt	AGERITE DPPD
$CH_3(CH_2)_6NH-C_6H_4-NH(CH_2)_6CH_3$	304	Pfaltz & Bauer	026430
$C_6H_5-NH-CH_2CH_2-NH-C_6H_5$	212	Aldrich	D2700-4
$[para-Cl-C_6H_4-N(C_6H_5)]_2-C_6H_4$	481	TCI	B1336
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	164	Aldrich	16020-2
4-Phenylpiperidin	161	Aldrich	14861-1
$C_6H_5-NH-C_6H_5$	169	Fisher	D-91
$C_6H_5COO-N=C_6H_4=N-OOC C_6H_5$	346	Naugatuck	Dibenzo GMF

**[0050]** Jedes Härtingsverbesserungsadditiv kann alleine verwendet werden. Alternativ kann erfindungsgemäß jede Kombination der Härtingsverbesserungsadditive verwendet werden.

**[0051]** Erfindungsgemäß wird eine wirksame Menge des Härtingsverbesserungsadditivs verwendet. Eine wirksame Menge ist diejenige, die das maximal erreichte Drehmoment über das hinaus verbessert, das mit einer vergleichbaren Zusammensetzung, die kein Härtingsverbesserungsadditiv enthält, erreicht wird. Die präzise Menge des verwendeten Härtingsverbesserungsadditivs wird von einer Anzahl Faktoren beeinflusst, einschließlich des Molekulargewichts des fraglichen Additivmoleküls, des Vernetzungsgrads des Recycling-Bestandteils und der Menge des zugegebenen Recycling-Bestandteils. Im Allgemeinen liegt das Härtingsverbes-

serungsadditiv in Mengen im Bereich von 1 bis 1000 Millimol pro 100 Teile (mmhr) der Zusammensetzung des verwendeten Recycling-Bestandteils vor. Vorzugsweise liegt das Härtingsverbesserungsadditiv in Mengen im Bereich von 1 bis 50 mmhr und mehr bevorzugt in Mengen im Bereich von 1 bis 25 mmhr vor.

**[0052]** Im Additivsystem nützliche Vernetzungsmittel sind diejenigen, die zum Härten von Vinylidenfluorid enthaltenden Polymeren nützlich sind. Diese Vernetzungsmittel, die auch als Härtingsmittel bekannt sind, schließen sowohl herkömmliche Härtingsmittel ein, die zum Härten von Fluorelastomeren verwendet werden, d. h. organische und anorganische Peroxide, Polyhydroxyverbindungen oder Derivate davon, organische Polyamine oder Derivate davon, als auch fluoralkiphatische Polyole und Allylether und Carbonate aromatischer Polyhydroxyverbindungen.

**[0053]** Polyhydroxyverbindungen und deren Derivate stellen eine bevorzugte Klasse Härtingsmittel dar. Die Verbindungen sind gut bekannt und im Fachgebiet in US-Patent Nr. 4,259,463, 3,876,654, 4,233,421 und 5,262,490 beschrieben. Erfindungsgemäß nützliche Polyhydroxyverbindungen sind auch in US-Patent Nr. 3,655,727, 3,721,877, 3,857,807, 3,686,143, 3,933,372 und 4,358,559 beschrieben. Bei diesen Verbindungen kann es sich entweder um aromatische oder aliphatische Polyhydroxyverbindungen oder deren Derivate handeln. Gemische dieser Verbindungen können, falls erwünscht, verwendet werden.

**[0054]** Repräsentative Beispiele nützlicher Vernetzungsmittel sind:

Hydrochinon, Resorcinol  
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Bisphenol S)  
 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon  
 2,2-Isopropylidid-bis(4-hydroxybenzol) (Bisphenol A)  
 2,2-Hexafluorisopropylidid-bis(4-hydroxybenzol) (Bisphenol AF)  
 4,4'-Dihydroxybenzophenon  
 4,4'-Biphenol  
 1-Allyloxy-4-hydroxybenzol  
 Bisphenol A-Monoallylether  
 Bisphenol-AF-Verbindungen mit blockiertem Dicarbonat  
 1,4-Bis(hydroxymethyl)perfluorbutan  
 Hexamethyldiamincarbamat  
 N,N'-Dicinnamyliden-1,6-hexandiamin.

**[0055]** Es können Mischungen der vorstehenden Verbindungen verwendet werden.

**[0056]** Erfindungsgemäß nützliche Beschleuniger sind Organo-Oniumverbindungen. Diese Verbindungen beschleunigen die Härtung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

**[0057]** Bei den Organo-Oniumverbindungen handelt es sich um Phosphonium-, Ammonium- oder Sulfoniumverbindungen, die konjugierte Säuren eines Phosphins, Amins oder Sulfids sind. Sie können durch Umsetzen des Phosphins, Amins oder Sulfids mit einem geeigneten Alkylierungsmittel (beispielsweise einem Alkylhalogenid oder Acylhalogenid) hergestellt werden, was zu einer Erhöhung der Wertigkeit des Elektronen abgebenden Phosphor-, Stickstoff- oder Schwefelatoms und einer positiven Ladung der Organo-Oniumverbindung führt. Die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeigneten Organo-Oniumverbindungen sind bekannt und im Fachgebiet beschrieben. Siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4,882,390 (Grootaert et al.), 4,233,421 (Worm), 5,086,123 (Guenthner et al.) und 5,262,490 (Kolb et al.).

**[0058]** Zu den Phosphoniumverbindungen gehören diejenigen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Aminophosphonium, Phosphoran (beispielsweise Triarylphosphoran) und phosphorhaltige Iminiumverbindungen.

**[0059]** Eine Klasse Phosphonium- oder Ammoniumverbindungen umfasst im weitesten Sinn relativ positive und relativ negative Ionen (wobei das Phosphor- oder Stickstoffatom im Allgemeinen das Zentralatom des positiven Ions darstellt), wobei diese Verbindungen im Allgemeinen als Ammonium- oder Phosphoniumsalze oder -verbindungen bekannt sind.

**[0060]** Eine weitere Klasse erfindungsgemäß nützlicher Phosphoniumverbindungen sind Aminophosphoniumverbindungen, von denen einige im Fachgebiet beschrieben sind, siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4,259,463 (Moggi et al.).

**[0061]** Eine weitere Klasse erfindungsgemäß nützlicher Phosphoniumverbindungen sind Phosphoranverbindungen, wie Triarylphosphoranverbindungen; einige der Letzteren sind bekannt und im Fachgebiet beschrieben, siehe beispielsweise US-Patent Nr. 3,752,787 (de Brunner).

**[0062]** Eine weitere Klasse erfindungsgemäß nützlicher Iminiumverbindungen sind im Fachgebiet beschrieben, beispielsweise Europäische Patentanmeldung 182299A2 und 120462A1.

**[0063]** Zu repräsentativen Phosphoniumverbindungen gehören Tetramethylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tributylbenzylphosphoniumchlorid, Tributylallylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumchlorid, Benzyl-tris(dimethylamino)phosphoniumchlorid, Bis(benzylidiphenylphosphin)iminiumchlorid und Triphenylbenzylphosphoniumchlorid.

**[0064]** Erfindungsgemäß nützliche Sulfoniumverbindungen sind bekannt und im Fachgebiet beschrieben, siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4,233,421 (Worm). Kurz gesagt, handelt es sich bei einer Sulfoniumverbindung um eine schwefelhaltige organische Verbindung, in der mindestens ein Schwefelatom über kovalente Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen kovalent an drei organische Gruppierungen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen gebunden und ionisch mit einem Anion verbunden ist. Die organischen Gruppierungen können gleich oder verschieden sein. Die Sulfoniumverbindungen können mehr als ein relativ positives Schwefelatom aufweisen, beispielsweise  $[(C_6H_5)_2S^+C_6H_4S^+(C_6H_5)_2]_2Cl^-$ , und zwei der kovalenten Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen können zwischen den Kohlenstoffatomen einer zweiwertigen organischen Gruppierung sein, d. h., das Schwefelatom kann ein Heteroatom in einer cyclischen Struktur sein.

**[0065]** Die relativen Mengen des Härtingsverbesserungsadditivs, des Vernetzungsmittels und des Beschleunigers, die im Additivsystem Verwendung finden, werden von der Menge des verwendeten Recycling-Bestandteils, des Vernetzungsgrads des Recycling-Bestandteils und dem Ausmaß und der Art der im Endprodukt erwünschten Verbesserung bestimmt. Der genaue Anteil des verwendeten Additivsystems ist derjenige, der bei der Verbesserung der Härtingsrheologie der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verglichen mit derjenigen einer ähnlichen Zusammensetzung, die das Additivsystem nicht verwendet, wirksam ist.

**[0066]** Das Additivsystem umfasst typischerweise

- (a) 1 bis 45 Gew.-% des Härtingsverbesserungsmittels,
- (b) 1 bis 75 Gew.-% des Vernetzungsmittels und
- (c) 1 bis 40 Gew.-% des Beschleunigers.

**[0067]** Im Allgemeinen umfasst das Additivsystem

- (a) 1 bis 30 (vorzugsweise 10 bis 25) Gew.-% des fluoraliphatischen Sulfonamids und 1 bis 15 (vorzugsweise 5 bis 15) Gew.-% des Radikalfängers,
- (b) 1 bis 65 (vorzugsweise 35 bis 50) Gew.-% des Vernetzungsmittels und
- (c) 1 bis 35 (vorzugsweise 10 bis 25) Gew.-% des Beschleunigers.

**[0068]** Die Menge des erfindungsgemäß verwendeten Additivsystems ist auch diejenige, die bei der Verbesserung der Härtingsrheologie einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung verglichen mit derjenigen einer ähnlichen Zusammensetzung, die das Additivsystem nicht verwendet, wirksam ist. Im Allgemeinen stellt der Anteil des Additivsystems denjenigen dar, der die vorstehend besprochenen Mengen der Härtingsverbesserungsadditive in der am Ende vorhandenen Zusammensetzung bereitstellt.

**[0069]** In der zu verbessernden Zusammensetzung können eine Vielzahl von anderen Hilfsstoffen verwendet werden. Derartige Materialien umfassen Säureakzeptoren, Färbemittel, Verarbeitungshilfsmittel und Verstärkungsfüllstoffe.

**[0070]** Nützliche Säureakzeptoren können anorganische oder organische Verbindungen darstellen. Zu organischen Säureakzeptoren gehören Natriumstearat und Magnesiumoxalat. Säureakzeptoren sind jedoch im Allgemeinen anorganische Basen und schließen Magnesiumoxid, Bleioxid, Calciumoxid, Calciumhydroxid, zweiwertiges Bleiphosphit, Zinkoxid, Bariumcarbonat, Strontiumhydroxid, Calciumcarbonat usw. ein. Die bevorzugten Säureakzeptoren sind Magnesiumoxid und Calciumhydroxid. Die Säureakzeptoren können einzeln oder in Kombination verwendet werden und kommen in der Regel in Mengen im Bereich von 2 bis 25 Teilen pro 100 Gew.-Teile des neuwertigen Kautschuks zum Einsatz.

**[0071]** Nützliche Färbemittel sind Farbstoffe oder Pigmente. Das häufigste Pigment ist Carbon Black.

**[0072]** Zu nützlichen Verarbeitungshilfsmitteln gehören Carnaubawachs, aliphatische Ester, Carbonsäuren und Diorganoschwefeloxide, wie Dichlordiphenylsulfon.

**[0073]** Das gehärtete Fluorelastomer kann durch vorzugsweise Verminderung des Recycling-Bestandteils auf eine Größe, die für die einfache Handhabung, Raffinieren des gehärteten Fluorelastomers, Einmischen des Additivsystems in das gehärtete Fluorelastomer und Vernetzen des gebildeten Gemisches recycelt werden.

**[0074]** Die Größe des gehärteten Fluorelastomers kann unter Verwendung der Verfahren, die in US-Patent Nr. 4,535,941, 4,625,922 und 5,411,215 beschrieben sind, vermindert werden.

**[0075]** Das gehärtete Fluorelastomer kann durch Mischen in einem Innenmischer oder Vermahlen in einer Zweiwalzenmühle raffiniert werden. Beide Gerätetypen sind im Fachgebiet gut bekannt. Die Zweiwalzenmühlen sind in der Lage, Materialien mit einem kleineren Spalt (das ist der enge Spalt zwischen den Walzen) zu verarbeiten.

**[0076]** Das Raffinieren unterstützt das Recycling des gehärteten Fluorelastomers, indem die vorhandenen Vernetzungen aufgebrochen werden und das Molekulargewicht des gehärteten Fluorelastomers verringert wird. Das Raffinieren kann in Gegenwart oder in Abwesenheit des Additivsystems durchgeführt werden. Das gehärtete Fluorelastomer wird vorzugsweise raffiniert, bis eine kontinuierliche Masse vorliegt, wonach das Additivsystem in die Masse eingemischt wird.

**[0077]** Ein besonders nützliches Mittel zum Recycling des gehärteten Fluorelastomers verwendet einen Trägerkautschuk in Kombination mit dem Recycling-Bestandteil und dem Additivsystem. Der Trägerkautschuk kann jedes beliebige ungehärtete Fluorelastomer sein, das mit der am Ende vorhandenen Zusammensetzung kompatibel ist. Zu Beispielen für solche Trägerkautschuke gehören die vorstehend als Fluorelastomerkautschuke beschriebenen ungehärteten Fluorelastomere. Der Trägerkautschuk wird verwendet, um die Einarbeitung des Additivsystems zu erleichtern. Das Additivsystem wird in der Regel in den Trägerkautschuk eingemischt. Dieses Gemisch kann anschließend auf beispielsweise einer herkömmlichen Zweiwalzenmühle oder einem Innenmischer zum Einmischen des Recycling-Bestandteils mit dem Recycling-Bestandteil vereinigt werden. Die Art des verwendeten Mischgeräts ist von der Menge und der Form des zu verwendenden Recycling-Bestandteils abhängig. Der Trägerkautschuk liegt üblicherweise als Minoritätsbestandteil vor. Die genaue verwendete Menge kann schwanken und ist von der Vernetzungsdichte des gehärteten Fluorelastomers, der gewünschten Menge des Recycling-Bestandteils in der am Ende vorhandenen Zusammensetzung usw. abhängig. Ein typischer Bereich für Trägerkautschuk zu Recycling-Bestandteil ist 0 bis 100 Teile Trägerkautschuk zu 100 Teilen Recycling-Bestandteil. Ein bevorzugter Bereich für die optimale Eigenschaftsverbesserung ist 10 bis 30 Teile Trägerkautschuk zu 100 Teilen Recycling-Bestandteil. Falls erwünscht, kann jedoch mehr oder weniger Trägerkautschuk verwendet werden.

**[0078]** Das Gemisch aus Recycling-Bestandteil, Additivsystem und gegebenenfalls Trägerkautschuk kann, falls erwünscht, alleine verwendet werden. Alternativ kann es mit dem neuwertigen Fluorelastomerkautschuk zur Bildung der am Ende vorhandenen Zusammensetzung kombiniert werden. In jedem Fall werden zu diesem Zeitpunkt in der Regel die anderen Hilfsstoffe zugegeben. Im letzteren Fall können die verschiedenen Bestandteile, einschließlich anderer Hilfsstoffe, in einer Zweiwalzenmühle oder einem Innenmischgerät unter Verwendung von auf dem Fachgebiet bekannter Techniken vereinigt werden.

**[0079]** Die jeweils zum Raffinieren und endgültigen Einmischen verwendeten Techniken unterscheiden sich etwas. Wenn beispielsweise eine Zweiwalzenmühle verwendet wird, liegt das Verhältnis der Walzengeschwindigkeiten in der Regel im Bereich von 1:1 oder mehr. Im Raffinierungsschritt sind Verhältnisse von 1,4:1 bis 2,0:1 bevorzugt. Niedrigere Verhältnisse, beispielsweise 1,1 zu 1,4, können verwendet werden. Dabei muss aber möglicherweise die Verweilzeit erhöht werden. Ein enger Mahlwalzenspalt oder Spalt ist günstig, um eine ausreichende Schergeschwindigkeit in der Umgebung von 200-1000 s<sup>-1</sup> oder vorzugsweise 300-700 s<sup>-1</sup> für passende Verweil- und Verarbeitungszeiten bereitzustellen.

**[0080]** Das endgültige Einmischen erfolgt in der Regel mit einer breiten Spalteinstellung oder einem geringeren Walzengeschwindigkeitsunterschied, was zu üblicheren Schergeschwindigkeiten von 50-200 s<sup>-1</sup>, typischerweise 100-150 s<sup>-1</sup>, führt.

**[0081]** Das genaue Verhältnis der Walzengeschwindigkeiten beim Raffinieren und endgültigen Einmischen ist von dem gewünschten Ergebnis des Endprodukts abhängig.

**[0082]** Um die besten Ergebnisse zu erzielen, sollte die Temperatur der Mischung im Mischgerät etwa 120 °C nicht überschreiten. Während des Mischens müssen die Bestandteile und Hilfsstoffe gleichmäßig in der Zusammensetzung verteilt werden.

**[0083]** Das Härtingsverfahren umfasst typischerweise die Extrusion oder das Verpressen der am Ende vorhandenen Zusammensetzung in eine Gussform, beispielsweise eine hohle Form oder eine Spritzpressform, mit anschließender Ofenhärtung. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist beim Spritzgießen besonders nützlich. Das Verpressen der compoundierten Mischung (Presshärten) wird typischerweise bei einer Temperatur zwischen etwa 95 °C und etwa 230 °C, vorzugsweise zwischen etwa 150 °C und etwa 205 °C, über einen Zeitraum von 1 Minute bis etwa 15 Stunden, üblicherweise 5 Minuten bis 30 Minuten, durchgeführt. Die compoundierte Mischung in der Gussform wird einem Druck zwischen etwa 700 kPa und etwa 20.600 kPa, vorzugsweise zwischen etwa 3.400 kPa und etwa 6.800 kPa, ausgesetzt. Das gegossene Vulkanisat wird dann üblicherweise abhängig von der Querschnittsdicke der Probe bei einer Temperatur zwischen etwa 150 °C und etwa 315 °C, üblicherweise bei etwa 232 °C, für einen Zeitraum von etwa 2 Stunden bis 50 Stunden nachgehärtet (im Ofen gehärtet). Bei dicken Querschnitten wird die Temperatur während des Nachhärtens üblicherweise allmählich vom unteren Grenzwert des Bereichs auf die gewählte gewünschte Höchsttemperatur erhöht. Bei dünneren Querschnitten, beispielsweise weniger als 5 mm, kann das Vulkanisat oder die gehärtete Folie bei der gewünschten Höchsttemperatur in den Ofen gelegt werden. Die verwendete Höchsttemperatur beträgt vorzugsweise etwa 260 °C und wird etwa 4 Stunden lang oder mehr auf diesem Wert gehalten.

**[0084]** Ein wichtiger Nutzen der vulkanisierten Zusammensetzung liegt in deren Verwendung als Wellendichtungen bei Automobilanwendungen, als O-Ringe oder dergleichen, zur Aufnahme von Fluiden unter Druck bei erhöhten Temperaturen, wie beispielsweise in Hydrauliksystemen von Flugzeugen oder als Komponenten in Reaktoren und Fluidübertragungsleitungen, die zur Verarbeitung von Chemikalien verwendet werden.

**[0085]** Die folgenden Beispiele sind als Hilfe zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung gedacht und dürfen nicht unnötigerweise als Begrenzung des Schutzzumfangs verstanden werden.

#### BEISPIELE

**[0086]** In den folgenden Beispielen werden Mengen von mindestens teilweise vulkanisierten Fluorelastomeren in erfindungsgemäße Zusammensetzungen eingearbeitet und gehärtet und geprüft. Das Compoundieren erfolgte in einer herkömmlichen Zweiwalzenmühle (13 in × 6 in/32,5 cm × 15 cm) mit einem Verhältnis von 1,4 zu 1 und einer Oberflächengeschwindigkeit der langsamen Walze von 7,6 in/s (19,1 cm/s). Die Prüfung erfolgte unter Verwendung der folgenden Prüfmethoden.

#### PRÜFMETHODEN

**[0087]** Die Mooney-Viskosität wurde anhand von ASTM 1646-94 (MS 121 °C) bestimmt. Die Ergebnisse werden in Mooney-Einheiten angegeben.

**[0088]** Härtingsrheologieprüfungen wurden mit compoundierten Gemischen unter Zuhilfenahme eines Rheometers Moving Die (MDR), Modell 2000, von Monsanto gemäß ASTM 5289-93a bei 177 °C, keine Vorerwärmung, 12 Minuten Dauer (wenn nicht anders angegeben) und einem 0,5° Bogen durchgeführt. Mindestdrehmoment ( $M_L$ ), Maximaldrehmoment ( $M_H$ ), d. h. das höchste Drehmoment, das während einer bestimmten Zeitdauer erreicht wurde, in der keine Abflachung oder kein Maximum erreicht wurde. Ebenfalls angegeben wurden:  $t_{s2}$  (Dauer für den Anstieg des Drehmoments um zwei Einheiten über  $M_L$ ),  $t'50$  (Dauer bis Erreichen des Drehmoments von  $M_L + 0,5[M_H - M_L]$ ) und  $t'90$  (Dauer bis Erreichen des Drehmoments von  $M_L + 0,9[M_H - M_L]$ ).

**[0089]** Pressgehärtete Proben (Folien von 150 × 150 × 2,0 mm, wenn nicht anders angegeben) wurden zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften durch Verpressen bei etwa 6,9 Megapascal (MPa) über den angegebenen Zeitraum bei der angegebenen Temperatur hergestellt.

**[0090]** Nachgehärtete Proben wurden hergestellt, indem eine pressgehärtete Probe in einem Umluftofen gebracht wurde. Der Ofen wurde bei 232 °C gehalten und die Proben 16 Stunden lang (wenn nicht anders angegeben) behandelt.

**[0091]** Der Druckverformungsrest wurde anhand von ASTM D 395-89 Methode B mit 0,139 Zoll (3,5 mm) O-Ringen, die 70 Stunden lang bei 200 °C komprimiert wurden, ermittelt. Die Ergebnisse sind in % angegeben.

## MATERIALGLOSSAR

**[0092]** In den Beispielen wurden die folgenden Materialien verwendet.

Fluorel™ Fluorelastomer FE-5620Q	Nicht vulkanisierter Dipolymer-Fluorelastomerkautschuk mit eingearbeiteten Härtungsmitteln (typischer Fluorgehalt 65,9 %, ungefähre Mooney-Viskosität 23), erhältlich von Dyneon LLC, St. Paul, Minnesota
Fluorel™ Fluorelastomer FC-2179	Nicht vulkanisierter Dipolymer-Fluorelastomerkautschuk mit eingearbeiteten Härtungsmitteln (typischer Fluorgehalt 65,9 %, ungefähre Mooney-Viskosität 80 bei 121 °C), erhältlich von Dyneon LLC, St. Paul, Minnesota
Copolymer A	Copolymer aus 78 Mol-% Vinylidendifluorid (VF <sub>2</sub> ) und 22 Mol-% Hexafluorpropylen (HFP), (ungefähre Mooney-Viskosität 75 bei 121 °C)
Copolymer B	Copolymer aus 78 Mol-% VF <sub>2</sub> und 22 Mol-% HFP, (ungefähre Mooney-Viskosität 20 bei 121 °C)
Carbon Black	N-990, erhältlich von J. P. Huber Corp., Borger, Texas
Ca(OH) <sub>2</sub>	Güteklasse HP Grade, erhältlich von C. P. Hall
MgO	Elastomag™ 170, erhältlich von Morton of Manistee, Michigan
Bisphenol AF	HO-Ø-C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ø-OH, erhältlich von Aldrich Chemical Co.
Beschleuniger A	Reaktionsprodukt aus äquimolaren Mengen Triphenylbenzylphosphoniumchlorid (erhältlich von Aldrich Chemical Co.) und dem Natriumsalz von Bisphenol AF, wie in US-Patent Nr. 5,262,490 beschrieben.
Beschleuniger B	Reaktionsprodukt aus äquimolaren Mengen Triarylsulfoniumchlorid (erhältlich von Auto Corporation) und dem Natriumsalz von Bisphenol AF, wie in US-Patent Nr. 5,262,490 beschrieben.
dtbP	Di-ter-butylphenol, erhältlich von Aldrich Chemical Co.
DBS	Dibutylsebacat, erhältlich von Harwick Chemical Co.
DPPD	AGERITE DPPD (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), erhältlich von R. T. Vanderbilt Company, Inc.
DBS/DPPD	50/50-Gemisch aus DBS und AGERITE DPPD
Irganox	Irganox 1520, ein phenolhaltiger Radikalfänger, erhältlich von Ciba Geigy
Irgafos	Irganox 168, ein phosphithaltiger Radikalfänger, erhältlich von Ciba Geigy
DSTDP	Distearylthiodipropionat-Radikalfänger, erhältlich von Cytec
CF-120	Tocopherol, ein Radikalfänger, erhältlich von Rhonotec

## Beispiele 1-9

**[0093]** Die folgenden erfindungsgemäßen Beispiele wurden durch Herstellen eines Recycling-Bestandteils und eines Trägerkautschuks hergestellt. Dann wurden der Recycling-Bestandteil, der Trägerkautschuk, ein Additivsystem und ein Fluorelastomerkautschuk vereinigt, pressgehärtet und geprüft. Die verwendeten Zusammensetzungen und die erhaltenen Ergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor.

**[0094]** Ein teilweise vulkanisiertes Fluorelastomer (der Recycling-Bestandteil) wurde aus der folgenden For-

mulierung hergestellt:

Bestandteil	Gew.-Teile
FE-5620Q	100
N-990	30
Ca(OH) <sub>2</sub>	6
MgO	3

**[0095]** Die Bestandteile wurden in einer herkömmlichen Zweiwalzenmühle vereinigt, bis ein einheitliches Gemisch erreicht war. Das Gemisch wurde aus der Mühle entnommen, zu Folien mit einer Dicke von etwa 2 mm verpresst und teilweise gehärtet (d. h. pressgehärtet). Das Verpressen und teilweise Härten dauerte 12 Minuten bei 177 °C.

**[0096]** Die gebildeten Folien aus Recycling-Bestandteil wurden zur weiteren Verwendung in kleine Stücke (d. h. mit einer Kantenlänge von etwa 12 cm) geschnitten.

**[0097]** Ein Trägerkautschuk wurde durch Vereinigen der folgenden Bestandteile in einer herkömmlichen Zweiwalzenmühle hergestellt:

Bestandteil	Gew.-Teile
Copolymer A	50
Copolymer B	50
Bisphenol AF	5,96
Beschleuniger A	1,97
Beschleuniger B	2,78
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	4,17
Radikalfänger	2,08

**[0098]** Die Bestandteile des Trägerkautschuks wurden in der Mühle vereinigt und vermischt, bis ein einheitliches Gemisch erreicht war. Der gebildete Trägerkautschuk wurde dann in nicht gehärtetem Zustand aus der Mühle entnommen.

**[0099]** Dann wurde der Spalt der Mühle auf 0,006 Zoll (0,15 mm) verengt. Dies stellt eine Schwergeschwindigkeit von etwa 500 s<sup>-1</sup> dar. Die Mühle wurde mit vollständiger Kühlung betrieben. 25 Gramm des Trägerkautschuks wurden in den Spalt gegeben. Dann wurden langsam 75 g des Recycling-Bestandteils in den Spalt gegeben. Der Recycling-Bestandteil bildete zunächst ein krümeliges Pulver und anschließend eine Mischung, die in der Mühle verbunden wurde und dann in den Trägerkautschuk eingearbeitet werden konnte. Das gebildete Träger-/Recycling-Gemisch wurde aus der Mühle entnommen.

**[0100]** Die am Ende vorhandene Zusammensetzung wurde durch Einmischen von 84 g FE-5620Q, 27,9 g Carbon Black, 5,6 g Ca(OH)<sub>2</sub> und 2,8 g MgO auf der Zweiwalzenmühle hergestellt. Diese wurde mit 41,7 g des Träger-/Recycling-Gemisches versetzt.

**[0101]** Die gebildete Zusammensetzung wies folgende Gesamtbeladung mit Fluorelastomerkautschuk auf:

70	Teile FE-5620Q
7,5	Teile der Komponenten Copolymer A und Copolymer B der Trägerkautschukzusammensetzung
<u>22,5</u>	Teile FE-5620Q vom Recycling-Bestandteil.
100	Teile, insgesamt

**[0102]** Die vorstehende Zusammensetzung wurde dann auf eine Gesamtbeladung von 30 phr (Teile je hundert Teile Gummi oder Kautschuk) N-990 Carbon Black, 6 phr Ca(OH)<sub>2</sub> und 3 phr MgO aufgefüllt. Da der Recycling-Bestandteil bereits 30 phr Carbon Black, 6 phr Ca(OH)<sub>2</sub> und 3 phr MgO enthielt, wurden die tatsächlichen Mengen dieser Materialien, die zur Mühle gegeben wurden, entsprechend angepasst, um die am Ende vorhandene Gesamtzusammensetzung zu ergeben.

**[0103]** Das Endprodukt enthielt eine Zusammensetzung aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk, Trägerkautschuk, Recycling-Bestandteil, zusätzliche Härtungsmittel für den Recycling-Bestandteil und Härtungsver-

besserungsadditive. Die Rheologieprüfung (Härtungskurve) der am Ende vorhandenen Zusammensetzung fand vor dem Presshärten statt. Die am Ende vorhandene Zusammensetzung wurde dann 12 Minuten lang bei 177 °C zu einer Folie pressgehärtet und 16 Stunden lang bei 232 °C nachgehärtet. Die physikalischen Eigenschaften wurden an nachgehärteten Folien geprüft. Druckverformungsrestergebnisse wurden nach einer 70-stündigen Prüfung bei 200 °C erhalten. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor.

#### Vergleichsbeispiel C1

**[0104]** Dieses Beispiel bestand aus der folgenden Zusammensetzung aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk:

FE-5620Q	100 g
Carbon Black	30 g
Ca(OH) <sub>2</sub>	6 g
MgO	3 g

**[0105]** Die Bestandteile wurden in einer Zweiwalzenmühle vereinigt, bis ein einheitliches Gemisch erreicht war. Das Gemisch wurde aus der Mühle entnommen und zu Folien mit einer Dicke von 2 mm verpresst. Das Endprodukt enthielt keinen Trägerkautschuk und keinen Recycling-Bestandteil, kein zusätzliches Härtungsmittel oder keine Härtungsverbesserungsadditive. Die Rheologieprüfung und die Prüfung der physikalischen Eigenschaften erfolgte wie bei den Beispielen 1-9. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor.

#### Vergleichsbeispiel C2

**[0106]** Dieses Vergleichsbeispiel wurde wie unter Beispielen 1-9 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass der verwendete Trägerkautschuk nur Copolymer A und Copolymer B umfasste. Diese Zusammensetzung schloss neuwertigen Fluorelastomerkautschuk, teilweise vulkanisierten Recycling-Bestandteil und Trägerkautschuk, aber kein zusätzliches Härtungsmittel, keinen Härtungsbeschleuniger oder keine Härtungsverbesserungsadditive ein. Die Ergebnisse der Prüfungen gehen aus Tabelle 1 hervor.

#### Vergleichsbeispiel C3

**[0107]** Dieses Vergleichsbeispiel wurde wie in Beispielen 1-9 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass im Trägerkautschuk kein C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-SO<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> und keine Radikalfänger verwendet wurden. Diese Zusammensetzung schloss eine Zusammensetzung aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk, Trägerkautschuk, Recycling-Bestandteil, zusätzlichem Härtungsmittel, aber keine Härtungsverbesserungsadditive ein. Die Prüfungsergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor.

**[0108]** Die Kurven der Härtungsrheologie von Vergleichsbeispiel C1, C2, C3 und Beispiel 9 sind als Kurve **10**, **20**, **30** bzw. **40** in [Fig. 1](#) dargestellt.

TABELLE 1

Bsp.	Recycling- Bestandtei 1	Träger- kautschuk	Härtungsverbesserungsaddit iv		M <sub>L</sub> (dN- m)	M <sub>H</sub> (dN- m)	t <sub>s2</sub> (min)	t'50 (min)	t'90 (min)	Druckverfor mungsrest, %
			C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	Radikalfänger						
C1	Nein	Nein	Nein	Nein	0,9	30,2	3,4	3,4	5,1	17,3
C2	Ja	Ja	Nein	Nein	1,7	13,9	2,5	3,1	5,4	25,6
C3	Ja	Ja	Nein	Nein	1,6	21,8	2,1	3,8	6,2	23,1
1	Ja	Ja	Ja	Nein	1,6	26,2	2,5	3,8	5,9	21,9
2	Ja	Ja	Ja	dtbP	1,5	25,4	2,4	3,6	5,8	18,8
3	Ja	Ja	Ja	Irganox	1,5	26,7	2,3	3,4	5,6	26,9
4	Ja	Ja	Ja	Irgafos	1,5	25,2	2,3	3,4	5,5	20,8
5	Ja	Ja	Ja	DPPD	1,6	26,0	2,4	3,7	5,9	21,0
6	Ja	Ja	Ja	DBS	1,5	27,7	2,4	3,4	5,5	20,1
7	Ja	Ja	Ja	DSTDP	1,6	27,9	2,4	3,5	5,6	20,8
8	Ja	Ja	Ja	CF-120	1,7	24,7	1,8	2,6	4,3	24,7
9	Ja	Ja	Ja	DBS/DPPD	1,6	27,2	2,5	3,4	5,2	19,6

**[0109]** Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass Vergleichsbeispiel C1, die Zusammensetzung aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk (d. h. diejenige ohne einen Recycling-Bestandteil), die höchste am Ende vorhandene Vernetzungsdichte (dargestellt anhand des höchsten  $M_H$ ) und den besten Druckverformungsrest (d. h. den niedrigsten Wert für Druckverformungsrest) aufweist. Sie zeigen auch, dass diese Zusammensetzung ihre höchste Vernetzungsdichte sehr schnell erreicht.

**[0110]** Im Gegensatz dazu zeigt Vergleichsbeispiel C2, dass die Einarbeitung eines Recycling-Bestandteils in das neuwertige Fluorelastomer ohne Zugabe zusätzlicher Härtungsmittel die am Ende vorhandene Vernetzungsdichte erheblich mindert und den Druckverformungsrest negativ beeinflusst. Die Minderung des Druckverformungsrests ist anhand des Anstiegs des Werts für Druckverformungsrest veranschaulicht.

**[0111]** Vergleichsbeispiel C3 zeigt, dass die Zugabe zusätzlicher Härtungsmittel zu einer Zusammensetzung wie der von Vergleichsbeispiel C2 die am Ende vorhandene Vernetzungsdichte verbessert. Die am Ende vorhandene Vernetzungsdichte liegt jedoch weiterhin deutlich unter derjenigen des neuwertigen Materials. Außerdem wird der Druckverformungsrest weiterhin negativ beeinflusst, wie anhand des hohen Werts für Druckverformungsrest im Vergleich zu demjenigen für neuwertiges Material zu erkennen ist.

**[0112]** Beispiele 1-9 zeigen jeweils, dass bei Verwendung der Härtungsverbesserungsadditive die am Ende vorhandene Vernetzungsdichte der gehärteten Zusammensetzung erheblich besser ist als diejenige, die nur durch Zugabe von Recycling-Bestandteil, wie dies in Vergleichsbeispiel C2 erfolgte, oder von Recycling-Bestandteil und zusätzlichen Härtungsmitteln, wie dies in Vergleichsbeispiel C3 erfolgte, erreicht wurde. Die Daten zeigen darüber hinaus, dass am Ende vorhandene Vernetzungsdichte sich derjenigen der neuwertigen Kautschukzusammensetzung nähert.

#### Beispiele 10-12

**[0113]** Fluorelastomerkautschuk und Recycling-Bestandteil wurden wie unter Beispielen 1-9 beschrieben hergestellt. Hundert Gramm des Recycling-Bestandteils wurden in einer Zweiwalzenmühle mit einer Spalteinstellung von 0,15 mm (entsprechend einer Schwergeschwindigkeit von etwa  $500 \text{ s}^{-1}$ ) raffiniert. Die Mühle wurde mit vollständiger Kühlung betrieben. Es wurde kein Trägerkautschuk verwendet. Der Recycling-Bestandteil bildete zunächst ein krümeliges Pulver, dann in der Mühle eine Mischung und konnte verarbeitet werden. Zusätzliche Härtungsmittel (1,02 g Härtungsmittel Viton™ Cure 50, eine Mischung aus Bisphenol AF und Phosphonium-Härtungsmitteln, erhältlich von DuPont-Dow LLC, und 0,32 g Bisphenol AF), 4,17 g  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHCH}_3$  und 2,08 g Radikalfänger wurden dem Recycling-Bestandteil zugegeben und darin eingemischt. Der Radikalfänger wurde nur in Beispiel 11 und 12 verwendet. Dann wurden 345 g des compoundierten neuwertigen Fluorelastomerkautschuks von Vergleichsbeispiel C1 zu dem Gemisch aus Recycling-Bestandteil, zusätzlichen Härtungsmitteln und Härtungsverbesserungsadditiven gegeben. Diese Zusammensetzung wurde vermahlen, bis ein einheitliches Gemisch erreicht war. Die am Ende vorhandene Zusammensetzung schloss eine Zusammensetzung aus neuwertigem fluoriertem Elastomerkautschuk, teilweise vulkanisierten Recycling-Bestandteil, zusätzliche Härtungsmittel und Härtungsverbesserungsadditive ein. Die Zusammensetzungen wurden wie unter Beispiel 1 beschrieben gehärtet und geprüft. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 2 hervor.

#### Vergleichsbeispiel C4

**[0114]** Dieses Beispiel wurde wie unter Beispielen 10-12 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass kein zusätzliches Härtungsmittel und keine Härtungsverbesserungsadditive verwendet wurden. Die am Ende vorhandene Zusammensetzung bestand aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk, dem Recycling-Bestandteil, aber keinem Trägerkautschuk, keinen zusätzlichen Härtungsmitteln oder Härtungsverbesserungsadditiven. Die Prüfungsergebnisse gehen aus Tabelle 2 hervor.

#### Vergleichsbeispiel C5

**[0115]** Dieses Beispiel wurde wie unter Beispielen 10-12 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass keine Härtungsverbesserungsadditive verwendet wurden. Die am Ende vorhandene Zusammensetzung bestand aus dem neuwertigen Fluorelastomerkautschuk und dem Recycling-Bestandteil und zusätzlichen Härtungsmitteln. Es wurden kein Trägerkautschuk oder Härtungsverbesserungsadditive verwendet. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 2 hervor.

TABELLE 2

Bsp	Recycling- Bestandteil	Träger- kautschu	Härtungsverbesserungsaddit		M <sub>L</sub> (dN-m)	M <sub>H</sub> (dN-m)	t <sub>s2</sub> (min)	t'50 (min)	t'90 (min)	Druckverfor mungsrest, %
			iv	r						
.	l	k	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	Radikalfänge						
C1	Nein	Nein	Nein	Nein	0,9	30,2	3,4	3,4	5,1	17,3
C4	Ja	Nein	Nein	Nein	1,6	12,3	2,1	3,2	6,1	27,2
C5	Ja	Nein	Nein	Nein	1,8	20,7	1,6	3,9	4,7	20,9
10	Ja	Nein	Ja	Nein	1,9	23,7	1,8	2,9	5,3	20,4
11	Ja	Nein	Ja	dtbP	1,7	24,4	1,7	2,6	4,3	18,5
12	Ja	Nein	Ja	DBS	1,7	24,6	1,8	2,4	3,9	18,7

**[0116]** Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass der Trägerkautschuk für die vorliegende Erfindung nicht entscheidend ist. Die Daten zeigen weiterhin, dass die vorliegende Erfindung eine verbesserte Vernetzungsdichte verglichen mit derjenigen ergibt, die mit bekannten Versuchen zur Einarbeitung von Recycling-Fluorelastomeren erreicht wurden. Schließlich zeigen die Daten, dass die vorliegende Erfindung einen besseren Druckverformungsrest ergibt.

Beispiele 13-16

**[0117]** Diese Beispiele wurden wie unter Beispielen 1-9 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Recycling-Bestandteils und des neuwertigen Fluorelastomerkautschuks Fluorel FE-5620Q durch den Fluorelastomerkautschuk Fluorel FC-2179 ersetzt wurde. Außerdem wurden kein zusätzliches Härtungsmittel und kein Trägerkautschuk verwendet. Weiterhin war der Anteil an verwendetem Härtungsverbesserungsadditiv ausreichend, um 0,8 Teile  $C_8F_{17}SO_2NHCH_3$  je hundert Teile des gesamten Fluorelastomerkautschuks oder 0,4 Teile Radikalfänger je hundert Teile Fluorelastomerkautschuk zu ergeben. Die am Ende vorhandene Zusammensetzung umfasste eine Zusammensetzung aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk, pressgehärteten (d. h. teilweise vulkanisierten) Recycling-Bestandteil, Trägerkautschuk und Härtungsverbesserungsmittel. Die Prüfungsergebnisse gehen aus Tabelle 3 hervor.

Beispiele 17-18

**[0118]** Diese Beispiele wurden wie unter Beispielen 13-16 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass der Recycling-Bestandteil vor der Einarbeitung in die am Ende vorhandene Zusammensetzung sowohl pressgehärtet als auch nachgehärtet wurde (d. h. er wurde im Wesentlichen vollständig vulkanisiert). Die Ergebnisse der physikalischen Prüfungen gehen aus Tabelle 3 hervor.

Vergleichsbeispiel C6

**[0119]** Diese Beispiele wurde wie unter Beispiele C1 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass als Zusammensetzung aus neuwertigem Fluorelastomerkautschuk FC-2179 anstatt FE-5620Q verwendet wurde. Die Ergebnisse der physikalischen Prüfungen gehen aus Tabelle 3 hervor.

Vergleichsbeispiel C7

**[0120]** Dieses Beispiel wurde wie unter Beispielen 13-16 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass trotz Verwendung des Recycling-Bestandteils kein zusätzliches Härtungsmittel oder keine Härtungsverbesserungsmittel verwendet wurden. Die Ergebnisse der physikalischen Prüfungen gehen aus Tabelle 3 hervor.

Vergleichsbeispiel C8

**[0121]** Es wurde Vergleichsbeispiel C7 wiederholt mit der Ausnahme, dass der Recycling-Bestandteil vor der Einarbeitung in die am Ende vorhandene Zusammensetzung im Wesentlichen vollständig vulkanisiert wurde. Die Ergebnisse der physikalischen Prüfungen gehen aus Tabelle 3 hervor.

TABELLE 3

Bsp	Recycling- Bestandteil	Träger- kautschuk	Härtungsverbesserungsaddit		M <sub>L</sub> (dN-m)	M <sub>H</sub> (dN-m)	t <sub>s2</sub> (min)	t'50 (min)	t'90 (min)	Druckverfor- mungsrrest, %
			C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	iv Radikalfänge r						
C6	Nein	Nein	Nein	Nein	4,3	33,2	1,3	2,4	3,3	10,5
C7	Ja	Nein	Nein	Nein	6,2	17,6	1,0	2,0	5,5	34,4
C8	Ja	Nein	Nein	Nein	6,4	12,9	1,8	3,0	9,5	41,7
13	Ja	Nein	Nein	DBS	6,1	19,4	0,8	1,4	3,1	31,1
14	Ja	Nein	Nein	dtbP	6,2	19,4	0,8	1,4	3,0	29,1
15	Ja	Nein	Nein	DPPD	6,2	19,1	0,8	1,7	3,9	32,3
16	Ja	Nein	Ja	Nein	6,2	20,3	1,0	2,3	4,9	25,3
17	Ja	Nein	Nein	dtbP	6,2	16,7	1,2	3,5	9,4	34,6
18	Ja	Nein	Ja	Nein	6,1	14,1	1,5	3,9	10,2	31,0

**[0122]** Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass die Einarbeitung eines Recycling-Bestandteils in neuwertigen Fluorelastomerkautschuk selbst ohne die Gegenwart zusätzlicher Härtungsmittel die am Ende vorhandene Vernetzungsdichte wesentlich herabsetzt. Dadurch wird auch die Beständigkeit gegenüber Druckverformung der Zusammensetzung wesentlich erniedrigt. Vergleiche die Werte für  $M_H$  und Druckverformungsrest von Vergleichsbeispiel C6 (neuwertiges Material) mit denjenigen von Vergleichsbeispiel C7.

**[0123]** Die Daten zeigen auch, dass die Einarbeitung eines Härtungsverbesserungsmittels in die Zusammensetzung  $M_H$  wesentlich und die Beständigkeit gegenüber Druckverformung verglichen mit Vergleichsbeispiel C7 allgemein verbessert.

**[0124]** Die Daten in Tabelle 3 zeigen eine Verbesserung sowohl der am Ende vorhandenen Vernetzungsdichte als auch der Beständigkeit gegenüber Druckverformung, wenn die Härtungsverbesserungsmittel zum Recycling von mindestens teilweise vulkanisiertem Fluorelastomer verwendet werden.

**[0125]** Schließlich zeigen die Daten, dass die Vorteile der vorliegenden Erfindung auch dann erzielt werden, wenn ein im Wesentlichen vollständig vulkanisierter Recycling-Bestandteil verwendet wird.

#### Beispiele 19-21

**[0126]** Beispiele 19-21 wurden wie unter Beispielen 1-9 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass die Menge des Träger-/Recycling-Gemisches, das mit dem neuwertigen Fluorelastomerkautschuk vereinigt wurde, so angepasst wurde, dass der Recycling-Bestandteil 10 %, 20 % oder 30 % der Gesamtzusammensetzung umfasste. Weiterhin enthielt der Trägerkautschuk Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) in einer Menge, die ausreichte, um 0,9 Teile DCDPS je 100 teile Fluorelastomerkautschuk zu ergeben. Die Prüfungsergebnisse gehen aus Tabelle 4 hervor.

TABELLE 4

Bsp	Recycling- Bestandtei l	Träger- kautschuk	Härtungsverbesserungsaddit		M <sub>L</sub> (dN-m)	M <sub>H</sub> (dN-m)	t <sub>s2</sub> (min)	t'50 (min)	t'90 (min)	Druckverfor mungsrest, %
			C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	iv Radikalfänge r						
C1	Nein	Nein	Nein	Nein	0,9	30,2	3,4	3,4	5,1	17,3
C2	Ja (22,5 %)	Ja	Nein	Nein	1,7	13,9	2,5	3,1	5,4	25,6
C3	Ja (22,5 %)	Ja	Nein	Nein	1,6	21,8	2,1	3,8	6,2	23,1
19	Ja (10 %)	Ja	Ja	DBS/DPPD	1,2	27,0	2,9	3,9	6,3	16,2
20	Ja (20 %)	Ja	Ja	DBS/DPPD	1,7	26,7	2,6	3,9	5,9	19,9
21	Ja (30 %)	Ja	Ja	DBS/DPPD	2,4	27,4	2,0	3,4	5,9	21,9

[0127] Die vorstehende ausführliche Beschreibung und die Beispiele sind ausschließlich zum besseren Verständnis angeführt. Daraus lassen sich keine unnötigen Begrenzungen ableiten.

### Patentansprüche

1. Verwendung eines Additivsystems, das
  - (i) ein Härtingsverbesserungsadditiv und gegebenenfalls
  - (ii) ein Vernetzungsmittel für einen Fluorelastomerkautschuk und gegebenenfalls
  - (iii) einen Beschleunigerumfasst, zur Verbesserung der am Ende vorhandenen Vernetzungsdichte und/oder Härtingsrheologie von mindestens teilweise vulkanisierten Fluorelastomeren.
2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das Härtingsverbesserungsadditiv mindestens ein Material ausgewählt aus einem Radikalfänger, einem fluoraliphatischen Sulfonamid und einer Mischung dieser Materialien umfasst.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Vernetzungsmittel eine aromatische polyhydroxyhaltige Verbindung ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der der Beschleuniger eine Organo-oniumverbindung umfasst.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das Additivsystem
  - (a) 1 bis 45 Gew.-% des Härtingsverbesserungsadditivs;
  - (b) 1 bis 75 Gew.-% des Vernetzungsmittels und
  - (c) 1 bis 40 Gew.-% des Beschleunigersumfasst.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der
  - (a) das Härtingsverbesserungsadditiv ein fluoraliphatisches Sulfonamid und einen Radikalfänger umfasst;
  - (b) das Vernetzungsmittel aus organischen Peroxiden, anorganischen Peroxiden, Polyhydroxiden und Derivaten davon, organischen Polyaminen und Derivaten davon, fluoraliphatischen Polyolen, Allylethern von Polyhydroxyverbindungen und Allylcarbonaten von Polyhydroxyverbindungen ausgewählt ist, und
  - (c) der Beschleuniger eine Organo-oniumverbindung umfasst.
7. Verwendung nach Anspruch 2 oder 6, bei der der Radikalfänger aus Phenolverbindungen, Phosphitverbindungen, Thioesterverbindungen und Aminverbindungen ausgewählt ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

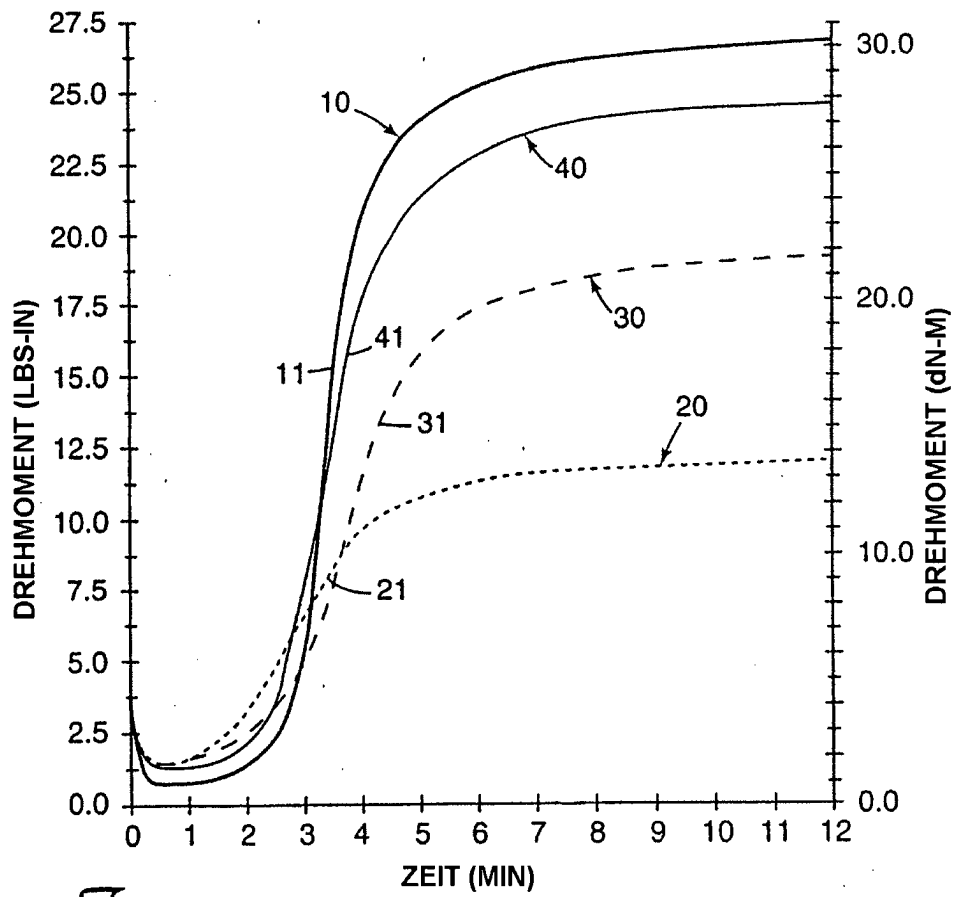


Fig. 1

Fig. 1: