



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 987 T2 2006.03.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 389 227 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 987.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/15371**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 739 263.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/092687**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.05.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.02.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 27/12 (2006.01)**

C08L 29/10 (2006.01)

C08L 27/14 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

C08F 214/24 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

290905 P 15.05.2001 US

138069 02.05.2002 US

(73) Patentinhaber:

**DUPONT DOW ELASTOMERS L.L.C., Wilmington,
Del., US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**SCHMIEGEL, Werner, Walter, Wilmington, US;
TANG, Linh, Phan, West Chester, US**

(54) Bezeichnung: **HÄRTBARE BASENBESTÄNDIGE FLUORELASTOMERE**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft polyhydroxyhärtbare Fluorelastomere, die copolymerisierte Einheiten aufweisen von: 1) Ethylen, 2) einem Perfluorether, wie beispielsweise einem Perfluor(alkylvinylether) oder einem Perfluor(alkyl- oder alkoxyalkenylether), 3) Tetrafluorethylen und 4) einem Monomer mit Vernetzungsstelle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus i) 3,3,3-Trifluorpropen-1, ii) Trifluorethylen, iii) 1,2,3,3,3-Pentafluorpropylen, iv) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen und v) 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Basebeständige Sonder-Fluorelastomere, die aus Copolymeren von Ethylen (E), einem Perfluor(alkylvinylether) (PAVE), Tetrafluorethylen (TFE) und einem Monomer mit Vernetzungsstelle hergestellt werden, sind auf dem Fachgebiet bekannt (US-P-4 694 045). Zusätzlich dazu, dass sie gegenüber Angriff durch starke Basen beständig sind, verfügen diese Fluorelastomere über gute Siegeleigenschaften sowohl bei niedrigen als auch hohen Temperaturen und zeigen ein geringes Quellen in Öl.

[0003] Damit sich die physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise Zugfestigkeit, Dehnung und Druckverformbarkeit vollständig entwickeln können, müssen Elastomere gehärtet sein, d. h. vernetzt. In dem Fall von Fluorelastomeren wird dieses im Allgemeinen dadurch erzielt, dass nicht vernetztes Polymer (d. h. Fluorelastomer-Kautschuk) mit einem polyfunktionellen Härtungsmittel gemischt und die resultierende Mischung erhitzt wird, wodurch die chemische Reaktion des Härtungsmittels mit den aktiven Stellen entlang des Polymergerüsts oder der Seitenketten gefördert wird. Verknüpfungen zwischen den Ketten, die als Ergebnis dieser chemischen Reaktionen erzeugt werden, bewirken die Erzeugung einer vernetzten Polymerzusammensetzung, die über eine dreidimensionale Netzwerkstruktur verfügt. Die üblicherweise für Fluorelastomere zur Anwendung gelangenden Härtungsmittel schließen difunktionelle, nucleophile Reaktanten ein, wie beispielsweise Polyhydroxy-Verbindungen oder Diamine. Alternativ lassen sich peroxidische Härtungssysteme einsetzen, die organische Peroxide und ungesättigte Koagenzien enthalten, wie beispielsweise polyfunktionelle Isocyanurate.

[0004] Die US-P-4694045 offenbart mehrere Monomere mit Vernetzungsstellen, die in die E/PAVE/TFE-Sonder-Fluorelastomere eingebaut werden können. Diese schließen bromierte oder iodierte alpha-Olefine ein sowie zahlreiche halogenierte Vinylether. Derartige Fluorelastomere können mit Peroxiden oder Zinnverbindungen gehärtet werden, nicht jedoch mit Polyhydroxy-Härtungsmitteln. Bei vielen Endanwendungen wäre es jedoch von Vorteil, wenn man in der Lage wäre, E/PAVE/TFE-Fluorelastomere mit Polyhydroxy-Verbindungen aufgrund der verbesserten Formtrenneigenschaften und der überlegenen Beständigkeit gegenüber bleibender Druckverformung (d. h. geringere Druckverformbarkeit) zu härten, die diesen Typ des Vernetzungssystems vermittelt wird.

[0005] Damit wäre es besonders wünschenswert, wenn über ein verbessertes Sonder-E/PAVE/TFE-Fluorelastomer verfügen könnte, das gegenüber alkalischen Fluids und Volumenzunahme in Öl beständig wäre und sich mit Polyhydroxy-Härtungssystemen leicht vernetzen ließe, um gehärtete Artikel zu erzeugen, die über gute Zugeigenschaften und Druckverformungsbeständigkeit verfügen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Es ist überraschend festgestellt worden, dass die Einführung eines Monomers mit Vernetzungsstelle, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus i) 3,3,3-Trifluorpropen-1, ii) Trifluorethylen, iii) 1,2,3,3,3-Pentafluorpropylen, iv) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen und v) 2,3,3,3-Tetrafluorpropen, in die Ethylen/Perfluorether/Tetrafluorethylen-Copolymere das Polyhydroxy-Härten dieser Sonder-Fluorelastomere ohne wesentliche Verringerung der Beständigkeit dieser Fluorelastomere gegenüber alkalischen Fluids oder Öl verbessert und ohne wesentliche Veränderung der Siegefähigkeiten dieser Fluorelastomere bei niedriger und hoher Temperatur. Die resultierenden gehärteten Fluorelastomerartikel verfügen über eine hervorragende Druckverformungsbeständigkeit und Zugeigenschaften.

[0007] Dementsprechend ist ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Sonder-Fluorelastomer, das copolymerisierte Einheiten von 10% bis 40 Mol.% Ethylen, 20% bis 40 Mol.% Perfluorether aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Perfluor(alkylvinylethern), Perfluor(alkylalkenylethern) und Perfluor(alkoxyalkenylethern), 32% bis 60 Mol.% Tetrafluorethylen und 0,1% bis 15 Mol.% eines Monomers mit Vernetzungsstelle,

das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus i) 3,3,3-Trifluorpropen-1, ii) Trifluorethylen, iii) 1,2,3,3,3-Pentafluorpropylen, iv) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen und v) 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

[0008] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine härtbare Fluorelastomerezusammensetzung, die aufweist:

- A) ein Sonder-Fluorelastomer, aufweisend copolymerisierte Einheiten von 10% bis 40 Mol.% Ethylen, 20% bis 40 Mol.% eines Perfluorethers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Perfluor(alkylvinylethern), Perfluor(alkylalkenylethern) und Perfluor(alkoxyalkenylethern), 32% bis 60 Mol.% Tetrafluorethylen und 0,1% bis 15 Mol.% eines Monomers mit Vernetzungsstelle, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus i) 3,3,3-Trifluorpropen-1, ii) Trifluorethylen, iii) 1,2,3,3,3-Pentafluorpropylen, iv) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen und v) 2,3,3,3-Tetrafluorpropen;
- B) 0,1 bis 20 Gewichtsteilen pro 100 Teile Fluorelastomer eines Polyhydroxy-Härtungsmittels;
- C) 1 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Teile Fluorelastomer eines Säureakzeptors und
- D) 0,1 bis 20 Teile pro 100 Teile Fluorelastomer eines Vulkanisationsbeschleunigers.

[0009] Das Polyhydroxy-Härtungsmittel und der Vulkanisationsbeschleuniger können als separate Komponenten vorliegen oder als das Salz des Härtungsmittels und des Beschleunigers.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Fluorelastomere der vorliegenden Erfindung weisen copolymerisierte Einheiten auf von: 1) Ethylen (E), 2) einem Perfluorether, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Perfluor(alkylvinylethern) (PAVE), Perfluor(alkylalkenylethern) und Perfluor(alkoxyalkenylethern), 3) Tetrafluorethylen (TFE) und 4) einem Monomer mit Vernetzungsstelle, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: i) 3,3,3-Trifluorpropen-1, ii) Trifluorethylen, iii) 1,2,3,3,3-Pentafluorpropylen, iv) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen und v) 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

[0011] Ebenfalls können geringere Mengen (d. h. weniger als etwa 20 Mol.% insgesamt) anderer copolymerisierbarer Monomere in den Fluorelastomeren der vorliegenden Erfindung vorliegen. Beispiele für derartige Monomere schließen die folgenden ein, ohne auf diese beschränkt zu sein: Chlortrifluorethylen; Vinylfluorid; Propylen; Isobuten und Brom- oder Iod enthaltende Monomere mit Vernetzungsstellen, wie beispielsweise $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$; 1-Brom-2,2-difluorethylen; Bromtrifluorethylen; 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; 4-Brom-1,1,2-trifluorbuten-1; 2-Bromperfluor(ethylvinyl)ether; 3-Bromperfluor(propylvinyl)ether und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1. Alternativ können Brom- oder Iod-Härtungsstellen wahlweise auf die Polymerkettenenden des Fluorelastomers unter Verwendung von iodierten oder bromierten Kettenübertragungsmitteln eingeführt werden, wie beispielsweise Methyleniodid oder 1,4-Diodperfluorbutan, und zwar während der Polymerisation. Das Vorhandensein von bromierten oder iodierten Gruppen ermöglicht den Fluorelastomeren der vorliegenden Erfindung, dass sie durch organische Peroxide zusätzlich zu den Polyhydroxy-Härtungsmitteln gehärtet werden.

[0012] Allgemein enthalten die Fluorelastomere der vorliegenden Erfindung zwischen 10% und 40 Mol.% (bevorzugt zwischen 20 und 40%) copolymerisierte Einheiten von Ethylen, bezogen auf die Gesamtzahl der Mole von copolymerisierten Monomeren. Weniger Ethylen beeinflusst die Siegelfähigkeit der Fluorelastomere bei niedriger Temperatur nachteilig, während mehr Ethylen die Basenbeständigkeit und die Eigenschaften der Öl-Quellfestigkeit der Fluorelastomere nachteilig beeinflusst.

[0013] Die Fluorelastomere der vorliegenden Erfindung enthalten typischerweise zwischen 20% und 40 Mol.% (bevorzugt zwischen 20 und 30%) copolymerisierte Einheiten eines Perfluorethers, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Perfluor(alkylvinylethern), Perfluor(alkylalkenylethern) und Perfluor(alkoxyalkenylethern) bezogen auf die Gesamtzahl der Mole von copolymerisierten Monomeren. Weniger Perfluorether wird einen negativen Einfluss auf die Siegeleigenschaften bei niedriger Temperatur der Fluorelastomere der Erfindung ausüben, während mehr Perfluorether bewirkt, dass das Polymer kostspieliger herzustellen ist.

[0014] Perfluor(alkylvinylether), die für die Verwendung als Monomere geeignet sind, schließen solche mit der Formel ein:



worin R_f und R_p verschiedene, lineare oder verzweigte Perfluoralkylen-Gruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, m und n sind unabhängig Null bis 10 und R_f eine Perfluoralkyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0015] Eine bevorzugte Klasse von Perfluor(alkylvinylethern) schließt die Zusammensetzungen der Formel ein:



worin X F oder CF_3 ist, n beträgt Null bis 5 und R_f ist eine Perfluoralkyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

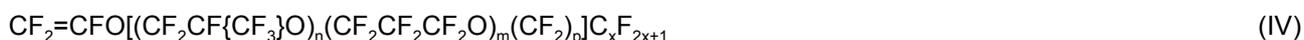
[0016] Die am meisten bevorzugte Klasse von Perfluor(alkylvinylethern) schließt solche Ether ein, worin n Null oder 1 ist und R_f 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für derartige perfluorierte Ether schließen Perfluor(methylvinylether) (PMVE) und Perfluor(propylvinylether) (PPVE) ein. Andere verwendbare Monomere schließen Verbindungen der Formel ein:



worin R_f eine Perfluoralkyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, m ist Null oder 1, n beträgt Null bis 5 und Z ist F oder CF_3 .

[0017] Bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind solche, bei denen $\text{R}_f \text{C}_3\text{F}_7$ ist, m = Null und n = 1 betragen.

[0018] Zusätzliche Perfluor(alkylvinylether)-Monomere schließen Verbindungen der Formel ein:



worin m und n unabhängig Null bis 10 betragen, p ist Null bis 3 und x beträgt 1 bis 5.

[0019] Bevorzugte Vertreter dieser Klasse schließen Verbindungen ein, worin n Null bis 1 beträgt und m Null bis 1 und x = 1 beträgt.

[0020] Zusätzliche Beispiele für verwendbare Perfluor(alkylvinylether) schließen ein:



worin n 1 bis 5 beträgt, m 1 bis 3 und worin vorzugsweise n = 1 gilt.

[0021] Perfluor(alkylalkenylether), die zur Verwendung als Monomere geeignet sind, schließen solche der Formel VI ein:



worin R_f eine perfluorierte, lineare oder verzweigte aliphatische Gruppe ist, die 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 und am meisten bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, und worin n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist. Spezielle Beispiele schließen Perfluor(propoxyallylether) und Perfluor(propoxybutenylether) ein, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0022] Perfluor(alkoxyalkenylether) unterscheiden sich von den Perfluor(alkylalkenylethern) darin, dass R_f in Formel VI mindestens ein Sauerstoffatom in der aliphatischen Kette enthält. Ein spezielles Beispiel schließt Perfluor(methoxyethoxyallylether) ein, ohne auf dieses beschränkt zu sein.

[0023] Ebenfalls in den Fluorelastomeren der vorliegenden Erfindung enthalten sind zwischen 32% und 60 Mol.% (bevorzugt 40 bis 50%) copolymerisierte Einheiten von Tetrafluorethylen bezogen auf die Gesamtzahl der Mole von copolymerisierten Monomeren. Weniger TFE wird die Öl-Quellfestigkeit negativ beeinflussen, während höhere Mengen an TFE eine Kristallinität einführen können, wodurch sie die Elastomereigenschaften negativ beeinflussen, wie beispielsweise Dehnung und Druckverformungsbeständigkeit.

[0024] Die Fluorelastomere der vorliegenden Erfindung enthalten außerdem 0,1% bis 15 Mol.% (bevorzugt 2 bis 10% und am meisten bevorzugt 2 bis 6%) (bezogen auf die Gesamtzahl der Mole an copolymerisierten Monomeren) copolymerisierte Einheiten eines Monomers mit Vernetzungsstelle. Das Monomer mit Vernetzungsstelle wird ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: i) 3,3,3-Trifluorpropen-1, ii) Trifluorethylen, iii) 1,2,3,3,3-Pentafluorpropylen, iv) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen und v) 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

[0025] Es wird angenommen, dass während des Polyhydroxy-Härtungsprozesses einige copolymerisierte Einheiten in dem Monomer mit Vernetzungsstelle, die angrenzend an den Tetrafluorethyleneinheiten in der Fluorelastomer-Polymerkette angebracht sind, unter Bildung von ungesättigten Stellen dehydrofluorieren (d. h. C-C-Doppelbindungen). Diese ungesättigten Stellen sind sodann zur Verfügung, um mit den Polyhydroxy-Härtungsmitteln unter Bildung von Vernetzungen zu reagieren. Fluorelastomere, die weniger als 0,1 Mol.% Einheiten von einem dieser Monomere mit Härungsstelle enthalten, erzeugen keine ausreichende Zahl von Vernetzungen, um ein gehärtetes Produkt zu liefern, das über die angestrebten Zugeigenschaften für die meisten Endanwendungen verfügt. Fluorelastomere, die mehr als 15 Mol.% dieser Monomere mit Vernetzungsstelle enthalten, sind deshalb nicht wünschenswert, weil i) die Polymerisationsgeschwindigkeit herabgesetzt ist und ii) die Eigenschaft der Basenbeständigkeit des Fluorelastomers herabgesetzt ist.

[0026] Die Fluorelastomere der vorliegenden Erfindung werden im Allgemeinen mit Hilfe der radikalischen Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt. Bevorzugt werden die Polymerisationen in kontinuierlichen, chargenweisen oder halbkontinuierlichen Emulsionsprozessen ausgeführt, die auf dem Fachgebiet gut bekannt sind. Die resultierenden Fluorelastomer-Latices werden in der Regel durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert. Das ausgefällte Polymer wird mit Wasser gewaschen und anschließend beispielsweise in einem Luftofen unter Erzeugung eines weitgehend trockenen Fluorelastomerkauschuks getrocknet.

[0027] In einem halbkontinuierlichen Prozess der Emulsionspolymerisation wird in den Reaktionsapparat, der eine wässrige Lösung enthält, eine gasförmige Monomermischung einer gewünschten Zusammensetzung (erste Monomercharge) eingeführt. Im Allgemeinen wird der pH-Wert der wässrigen Lösung zwischen 1 und 8 (vorzugsweise 3 und 7) in Abhängigkeit von dem Typ des herzustellenden Fluorelastomers kontrolliert. Darüber hinaus kann die erste wässrige Lösung ein Nukleierungsmittel enthalten, wie beispielsweise ein Fluorelastomer-Impfpolymer, das zuvor hergestellt worden ist, um die Bildung der Fluorelastomer-Latexpartikel zu beschleunigen und damit die Geschwindigkeit des Polymerisationsprozesses.

[0028] Die Anfangsmonomercharge enthält eine Menge an TFE, E, Perfluorether und Monomer mit Härungsstelle. Die Menge der Monomermischung, die in der ersten Charge enthalten ist, wird so eingestellt, dass sie zu einem Reaktordruck zwischen 0,5 und 10 MPa führt.

[0029] Die Monomermischung wird in dem wässrigen Medium dispergiert und wahlweise kann ein Kettenübertragungsmittel an dieser Stelle zugesetzt werden, während das Reaktionsgemisch bewegt wird, was im typischen Fall mit Hilfe eines Rührwerks geschieht.

[0030] Die Temperatur des halbkontinuierlichen Reaktionsgemisches wird im Bereich von 25° bis 130°C und bevorzugt 50° bis 100°C gehalten. Die Polymerisation beginnt dann, wenn der Initiator entweder thermisch abgebaut wird oder mit Reduktionsmittel reagiert und die resultierenden Radikale mit dispergiertem Monomer reagieren.

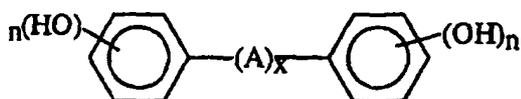
[0031] In einer kontrollierten Geschwindigkeit werden während der gesamten Polymerisation zusätzliche Mengen an gasförmigen Hauptmonomeren und Monomeren mit Härungsstellen (schrittweise Zuführung) zugesetzt, um bei einer geregelten Temperatur einen konstanten Reaktordruck aufrecht zu erhalten. Der Polymerisationsdruck wird im Bereich von 0,5 bis 10 MPa und bevorzugt 1 bis 6,2 MPa geregelt.

[0032] In dem halbkontinuierlichen Polymerisationsprozess werden im typischen Fall Polymerisationszeiten im Bereich von 2 bis 30 Stunden eingesetzt. Ein geeigneter kontinuierlicher Prozess der Emulsionspolymerisation unterscheidet sich von dem halbkontinuierlichen Prozess in der folgenden Weise. In dem kontinuierlichen Prozess werden gasförmige Monomere und Lösungen anderer Inhaltsstoffe, wie beispielsweise wasserlösliche Monomere, Kettenübertragungsmittel, Puffer, Basen, Polymerisationsinitiatoren, Tenside, usw. dem Reaktionsapparat in separaten Strömen bei konstanter Geschwindigkeit zugeführt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches im kontinuierlichen Prozess wird im Bereich von 25° bis 130°C und vorzugsweise 80° bis 120°C gehalten.

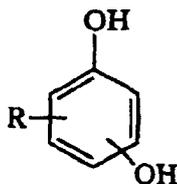
[0033] Härtbare Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten das Fluorelastomer der vorliegenden Erfindung, ein Polyhydroxy-Härtungsmittel, einen Säureakzeptor und einen Vulkanisationsbeschleuniger (oder Härtungsbeschleuniger). Im Fall von Fluorelastomeren, die Brom- oder Iodatom-Härtungsstellen enthalten, können die härtbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wahlweise auch ein organisches Peroxid und ein multifunktionelles Härtungskoagens enthalten. Gehärtete Artikel, die aus den letzteren Zusammensetzungen resultieren, enthalten Vernetzungen in Folge sowohl der Polyhydroxy- als auch Peroxid-Härtungssysteme und werden gelegentlich auf dem Fachgebiet als doppelt gehärtete Elastomere bezeichnet.

net.

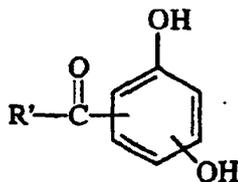
[0034] Die härtbaren Zusammensetzungen der Erfindung enthalten zwischen 0,1 und 20 Gewichtsteile (vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsteile) Polyhydroxy-Vernetzungsmittel pro 100 Teile Fluorelastomer. Typische Polyhydroxy-Vernetzungsmittel schließen Di-, Tri- und Tetrahydroxybenzole ein, Naphthalene und Anthracene sowie Bisphenole der Formel:



worin A ein difunktionaler aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen ist, oder ein Thio-, Oxy-, Carbonyl-, Sulfinyl- oder Sulfonyl-Rest; A kann wahlweise mit mindestens einem Chlor- oder Fluoratom substituiert sein; x ist Null oder 1; n ist 1 oder 2, und es kann jeder beliebige aromatische Ring der Polyhydroxyl-Verbindung wahlweise mit mindestens einem Chlor- oder Fluoratom substituiert sein, einer Amino-Gruppe, einer -CHO-Gruppe oder einem Carboxyl- oder Acyl-Rest. Ebenfalls wirksame Vernetzungsmittel sind Phenolatsalze, wie beispielsweise das Dikaliumsalz von Bisphenol AF. Bevorzugte Polyhydroxy-Verbindungen schließen ein: Hexafluorisopropyliden-bis(4-hydroxybenzol) (d. h. Bisphenol AF); 4,4'-Isopropylidendiphenol (d. h. Bisphenol A); 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Diaminobisphenol AF. Bezugnehmend auf die vorstehend gezeigte Bisphenolformel kann, wenn A Alkylen ist, beispielsweise diese sein: Methylen, Ethylen, Chlorethylen, Fluorethylen, Difluorethylen, Propyliden, Isopropyliden, Tributyliden, Heptachlorbutyliden, Heptafluorbutyliden, Pentyliden, Hexyliden und 1,1-Cyclohexyliden. Wenn A ein Cycloalkylen-Rest ist, kann diese beispielsweise sein: 1,4-Cyclohexylen, 2-Chlor-1,4-cyclohexylen, Cyclopentylen oder 2-Fluor-1,4-cyclohexylen. Ferner kann A ein Arylen-Rest sein, wie beispielsweise m-Phenylen, p-Phenylen, o-Phenylen, Methylphenylen, Dimethylphenylen, 1,4-Naphthylen, 3-Fluor-1,4-naphthylen und 2,6-Naphthylen. Polyhydroxyphenole der Formel:



oder



worin R H ist oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Aryl-Gruppe, die 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, und R' eine Alkyl-Gruppe ist, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, wirken ebenfalls als wirksame Vernetzungsmittel. Beispiele für derartige Verbindungen schließen ein: Hydrochinon, Catechin, Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon, 2-tert-Butylhydrochinon; sowie solche Verbindungen, wie beispielsweise 1,5-Dihydroxynaphthalen und 2,6-Dihydroxynaphthalen.

[0035] Zusätzliche Polyhydroxy-Härtungsmittel schließen Alkalimetallsalze von Bisphenol-Anionen ein, quaternäre Ammoniumsalze von Bisphenol-Anionen, tertiäre Sulfoniumsalze von Bisphenol-Anionen und quaternäre Phosphoniumsalze von Bisphenol-Anionen, beispielsweise die Salze von Bisphenol A und Bisphenol AF. Spezielle Beispiele schließen das Dinatriumsalz von Bisphenol AF ein, das Dikaliumsalz von Bisphenol AF, das Mononatriummonokaliumsalz von Bisphenol AF und das Benzyltriphenylphosphoniumsalz von Bisphenol AF.

[0036] Quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze von Bisphenol-Anionen sowie deren Herstellung wurden in den US-P-4957975 und 5648429 diskutiert. Bisphenol AF-Salze (Molverhältnis 1 : 1) mit quaternären Ammonium-Ionen der Formel $R_1R_2R_3R_4N^+$, worin R_1 bis R_4 C_1 - bis C_8 -Alkyl-Gruppen sind und mindestens drei von R_1 bis R_4 C_3 - oder C_4 -Alkyl-Gruppen sind, sind bevorzugt. Spezielle Beispiele dieser bevorzugten Zusammensetzungen schließen Salze im Molverhältnis von 1 : 1 von Tetrapropylammonium-, Methyltributylammonium- und Tetrabutylammonium-Bisphenol AF ein. Diese Salze können mit Hilfe einer Vielzahl von Methoden

hergestellt werden. Beispielsweise kann eine methanolische Lösung von Bisphenol AF mit einer methanolischen Lösung eines quaternären Ammoniumsalzes gemischt werden, wobei der pH-Wert anschließend mit Natriummethoxid erhöht wird, was zur Ausfällung eines anorganischen Natriumsalzes führt. Alternativ kann eine methanolische Lösung von Bisphenol AF zuerst mit einem Äquivalent einer Base (wie beispielsweise Natriummethoxid) neutralisiert werden. Das quaternäre Ammoniumsalz wird sodann zugegeben und es fällt ein anorganisches Salz aus. Nach der Filtration kann das Tetraalkylammonium/BPAF-Salz aus der Lösung durch Abdampfen des Methanols isoliert werden. In einer anderen Methode zum Herstellen des Härtungsmittel/Beschleunigungsmittel-Salzes kann eine methanolische Lösung von Tetraalkylammoniumhydroxid anstelle der Lösung von quaternärem Ammoniumsalz eingesetzt werden, wodurch die Ausfällung eines anorganischen Salzes und die Notwendigkeit zu dessen Entfernung vor dem Eindampfen des Methanols eliminiert werden.

[0037] Zusätzlich sind derivatisierte Polyhydroxy-Verbindungen, wie beispielsweise Mono- oder Diester und Trimethylsilylether, verwendbare Vernetzungsmittel. Beispiele für derartige Zusammensetzungen schließen Diester von Phenolen ein, wie beispielsweise das Diacetat von Bisphenol AF, das Diacetat von Sulfonyldiphenol und das Diacetat von Hydrochinon.

[0038] Die härtbaren Zusammensetzungen der Erfindung enthalten außerdem zwischen 1 und 30 Gewichtsteilen (vorzugsweise 1 bis 15 Teile) eines Säureakzeptors pro 100 Teile Fluorelastomer. Der Säureakzeptor ist im typischen Fall eine starke organische Base, wie beispielsweise Proton Sponge® (verfügbar bei Aldrich) oder ein Oxiran oder eine anorganische Base, wie beispielsweise ein Metalloxid, Metallhydroxid oder eine Mischung von zwei oder mehreren der Letzteren. Metalloxide oder -hydroxide, die verwendbare Säureakzeptoren sind, schließen Calciumhydroxid ein, Magnesiumoxid, Bleioxid und Calciumoxid. Bevorzugt sind Calciumhydroxid und Magnesiumoxid.

[0039] Vulkanisationsbeschleuniger, die in den härtbaren Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden können, schließen tertiäre Sulfoniumsalze ein, wie beispielsweise $[(C_6H_5)_2S^+(C_6H_{13})][Cl^-]$ und $[(C_6H_{13})_2S(C_6H_5)]^+[CH_3CO_2]^-$ sowie quaternäre Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumsalze der Formel $R_5R_6R_7R_8Y^+X^-$, worin Y Phosphor, Stickstoff, Arsen oder Antimon ist; R_5 , R_6 , R_7 und R_8 sind einzeln C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und die Chlor-, Fluor-, Brom-, Cyano-, -OR- und -COOR-substituierte Analoga davon, wobei R C_1 - bis C_{20} -Alkyl ist, Aryl, Aralkyl, Alkenyl, und worin X Halogenid ist, Hydroxid, Sulfat, Sulfid, Carbonat, Pentachlorthiophenolat, Tetrafluorborat, Hexafluorsilicat, Hexafluorphosphat, Dimethylphosphat, und C_1 - bis C_{20} -Alkyl- ist, Aryl-, Aralkyl- und Alkenylcarboxylate und -dicarboxylate. Besonders bevorzugt sind Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, Benzyltriphenylphosphoniumbromid, Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumbromid, Tributylallylphosphoniumchlorid, Tributyl-2-methoxypropylphosphoniumchlorid, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und Benzoldiphenyl(dimethylamino)phosphoniumchlorid. Andere verwendbare Beschleuniger schließen Methyltrioctylammoniumchlorid ein, Methyltributylammoniumchlorid, Tetrapropylammoniumchlorid, Benzyltrioctylphosphoniumbromid, Benzyltrioctylphosphoniumchlorid, Methyltrioctylphosphoniumacetat, Tetraoctylphosphoniumbromid, Methyltriphenylarsoniumtetrafluorborat, Tetraphenylstiboniumbromid, 4-Chlorbenzyltriphenylphosphoniumchlorid, 8-Benzyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecenoniumchlorid, Diphenylmethyltriphenylphosphoniumchlorid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumbromid, m-Trifluormethylbenzyltrioctylphosphoniumchlorid und andere quaternäre Verbindungen, die in den US-P-5591804, 4912171, 4882390, 4259463, 4250278 und 3876654 offenbart wurden. Die Menge des verwendeten Beschleunigers beträgt zwischen 0,1 und 20 Gewichtsteilen pro 100 Teile Fluorelastomer. Vorzugsweise werden 0,5 bis 3,0 Teile Beschleuniger pro 100 Teile Fluorelastomer verwendet.

[0040] Wahlweise können die härtbaren Zusammensetzungen der Erfindung ein zweites Härtungsmittel in Form einer Kombination eines organischen Peroxid und einer multifunktionellen (d. h. mehrfach ungesättigten) Koagensverbindung enthalten. Beispiele für organische Peroxide, die besonders wirksame Härtungsmittel für Fluorelastomere sind, schließen Dialkylperoxide ein oder Bis(dialkylperoxide), die bei einer Temperatur oberhalb von 50°C abgebaut werden. In vielen Fällen wird man die Verwendung eines Di-tert-t-butylperoxids mit dem tertiären Kohlenstoffatom an einem Peroxy-Sauerstoff angebracht bevorzugen. Unter den am Besten verwendbaren befinden sich 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexin-3 und 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan. Andere Peroxide können ausgewählt werden aus solchen Verbindungen, wie beispielsweise Dicumylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Di[1,3-Dimethyl-3-(tert-butylperoxy)butyl]carbonat. Multifunktionelle Koagenzien, die mit derartigen Peroxiden zusammenwirken, um Härtungssysteme zu schaffen, schließen Methacrylate, Allyl-Verbindungen, Divinyl-Verbindungen und Polybutadiene ein. Spezielle Beispiele für Koagenzien schließen eine oder mehrere der folgenden Verbindungen ein: Triallylcyanurat; Triallylsocyanurat; Tris(diallylamin-sec-triazin); Triallylphosphit; Hexaallylphosphoramid, N,N-Diallylacrylamid; N,N,N',N'-Tetraallylterephthalamid; N,N,N',N'-Tetraallylmalonamid; Trivinylisocyanurat; 2,4,6-Trivinylmethyltri-

siloxan und Tri(5-Norbornen-2-methylen)cyanurat. Sofern in den erfindungsgemäßen Verbindungen ein Peroxid-Härtungssystem vorliegt, beträgt die Menge des organischen Peroxids im Allgemeinen zwischen 0,2 und 7 Gewichtsteilen (vorzugsweise 1 bis 3 Teile) pro 100 Gewichtsteile Fluorelastomer und das Koagens liegt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen (vorzugsweise 2 bis 5 Teilen) pro 100 Teile Fluorelastomer vor.

[0041] Die härtbare Zusammensetzung der Erfindung kann andere Additive enthalten, wie sie üblicherweise beim Compoundieren und Verarbeiten von Elastomer verwendet werden. Im letzteren Fall können diese in die Zusammensetzung vor Zugabe des Härtungsmittels, gleichzeitig mit diesem oder nach der Zugabe eingeführt werden. Typische Additive schließen Füllstoffe ein, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Antioxidantien, Pigmente und dergleichen. Die Menge derartiger Zugabestoffe, die zugesetzt wird, wird von den speziellen Endanwendungen abhängen, auf die die gehärteten Zusammensetzungen angepasst werden. Füllstoffe, wie beispielsweise Carbonblack, Tone, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat und Fluorpolymere, werden in der Regel in Mengen von 5 bis 100 Gewichtsteilen pro 100 Teile Fluorelastomer zugesetzt. Die Menge des Weichmachers, die zur Anwendung gelangt, beträgt in der Regel von 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile pro 100 Teile Fluorelastomer. Typische Weichmacher schließen Ester ein, wie beispielsweise Dioctylphthalat und Dibutylsebacat. Verarbeitungshilfsmittel werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 2,0 Gewichtsteilen pro 100 Teile Fluorelastomer verwendet. Geeignete Verarbeitungshilfsmittel schließen Octadecylamin, Tetramethylsulfon, p-Chlorphenylsulfon und Wachse ein, wie beispielsweise Carnaubawachs, die die Verarbeitung der Zusammensetzungen verbessern.

[0042] Das Fluorelastomer, das Polyhydroxy-Härtungsmittel, der Säureakzeptor, der Beschleuniger und beliebige andere Inhaltsstoffe werden in der Regel in die härtbaren Zusammensetzungen der Erfindung mit Hilfe eines Innenkneters oder einer Kautschukmühle eingearbeitet. Die resultierende Zusammensetzung kann sodann geformt (z. B. pressgeformt oder extrudiert) werden und gehärtet werden. Das Härten erfolgt im typischen Fall bei etwa 150° bis 200°C für 1 bis 60 min. Konventionelle Kautschuk-Vulkanisierpressen, Pressformen, Extruder und dergleichen, die mit Vorrichtungen zum Beheizen und Härten ausgestattet sind, können zur Anwendung gelangen. Außerdem wird für eine maximale Wärmebeständigkeit und Formstabilität die Ausführung eines Verfahrensschrittes des Nachhärtens bevorzugt, worin der formgepresste oder extrudierte Artikel in einem Ofen oder dergleichen für eine zusätzliche Dauer von 1 bis 48 Stunden und im typischen Fall von etwa 180° bis 275°C und in der Regel in einer Luftatmosphäre erhitzt wird.

[0043] Die Polymere der Erfindung und härtbaren Zusammensetzungen der Erfindung führen zu gehärteten Fluorelastomerartikeln, die über eine ungewöhnlich gute Basebeständigkeit verfügen, Zugeigenschaften und Druckverformungsbeständigkeit. Derartige Artikel finden Anwendung für Flachdichtungen, Dichtungsmassen und Schläuche, speziell für Endanwendungen in der Kraftfahrzeugtechnik.

[0044] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsformen veranschaulicht, in denen, sofern nicht anders angegeben, alle Anteile auf Gewicht bezogen sind.

BEISPIELE

TESTMETHODEN

[0045] Die in den Beispielen beschriebenen physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzungen wurden nach dem folgenden Prüfverfahren gemessen:

Mooney Scorch	ASTM D1646
Schwingscheiben-Rheometer (ODR)	ASTM D2084
Drehscheibenrheometer (MDR)	ASTM D5289
Zugfestigkeit (T_B)	ASTM D412
Elastizitätsmodul (M_{100})	ASTM D412
Bruchdehnung (E_B)	ASTM D412
Härte	ASTM D2240
Druckverformungsrest B	ASTM D395

BEISPIEL 1

[0046] Es wurde ein Polymer der Erfindung (Polymer 1) mit Hilfe eines kontinuierlichen Prozesses der Emulsionspolymerisation hergestellt, der bei 110°C in einem gut gerührten 4,0 l-Reaktionskessel aus rostfreiem Stahl mit voller Flüssigkeit ausgeführt wurde. Es wurde eine wässrige Lösung mit 2,7 Gramm pro Stunde (g/h)

Ammoniumpersulfat, 22,2 g/h Natriumdihydrogenphosphat-heptahydrat und 22,2 g/h Ammoniumperfluorooctanoat in den Reaktor mit einem Durchsatz von 2 l/h zugeführt. Der Reaktor wurde bei einem Druck von 6,2 MPa bei vollem Flüssigkeitsstand mit Hilfe eines Rückschlagregelventils in der Abgangsleitung gehalten. Nach 30 min wurde die Polymerisation eingeleitet, indem eine gasförmige Monomermischung eingeführt wurde, die aus 6,1 Gew.-% Ethylen (E), 36,9 Gew.-% Tetrafluorethylen (TFE), 51,3 Gew.-% Perfluor(methylvinylether) (PMVE) und 5,8 Gew.-% 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen (2H-PFP) bestand, die durch einen Membrankompressor zugeführt wurde. Nach 2,0 Stunden wurde mit der Aufnahme der Abgangsdispersion begonnen, die 6 Stunden dauerte. Die abgehende Polymerdispersion, die einen pH-Wert von 4,4 hatte und 26 Gew.-% Feststoff enthielt, wurde von den restlichen Monomeren in einem Entgasungsgefäß bei Atmosphärendruck abgetrennt. Der resultierende Fluorelastomer-Latex, wurde durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Calciumnitrat ausgefällt, filtriert und anschließend das Fluorelastomer mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die nassen Brocken wurden in einem Luftofen bei näherungsweise 50° bis 65°C bis zu einem Feuchtegehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Es wurden etwa 4 kg Polymer mit einem Gesamtumsatz von 77,6% gewonnen. Das Produkt setzte sich zusammen aus 7,8 Gew.-% Ethylen, 44,2 Gew.-% TFE, 47,0 Gew.-% PMVE und 1,0 Gew.-% 2H-PFP-Einheiten und war ein amorphes Fluorelastomer mit einer Glasübergangstemperatur von -10°C, ermittelt mit Hilfe der Differentialscanningkalorimetrie (Heizmodus: 10°C/min, Wendepunkt der Umwandlung). Die Mooney-Viskosität, ML-10 (121°C) betrug 50.

BEISPIEL 2

[0047] Es wurde ein Polymer der Erfindung (Polymer 2) mit Hilfe eines halbkontinuierlichen Prozesses der Emulsionspolymerisation hergestellt, die in einem gut gerührten Reaktionskessel bei 80°C ausgeführt wurde. Es wurde ein horizontaler 33 l-Rührkesselreaktor mit 20 l deionisiertem und von Sauerstoff befreitem Wasser, 200 g Ammoniumperfluorooctanoat und 100 g Natriumdihydrogenphosphat-heptahydrat beschickt. Der Reaktor wurde bis 80°C erhitzt und anschließend bis 2,07 MPa mit einer Mischung von 14,5 Gew.-% TFE, 85,3 Gew.-% PMVE und 0,2 Gew.-% 3,3,3-Trifluorpropen-1 (TFP) unter Druck gesetzt. Sodann wurde eine 35 ml-Probe einer wässrigen 10 Gew.-%igen Ammoniumpersulfat-Initiatorlösung zugegeben. Der Reaktor wurde mit einer Mischung von 7,7 Gew.-% Ethylen, 42,3 Gew.-% TFE, 47,0 Gew.-% PMVE und 3,0 Gew.-% TFP versorgt, um einen Druck bei 2,07 MPa während der gesamten Polymerisation aufrecht zu erhalten. Die Initiatorlösung wurde kontinuierlich mit 15 ml/h bis zum Ende der Reaktionszeit zugeführt. Nachdem insgesamt 8000 g Monomermischung dem Reaktor zugeführt worden waren, wurde die Monomerzugabe unterbrochen und der Reaktor von restlichem Monomer bereinigt. Die Gesamtdauer der Reaktion betrug 12 Stunden. Der resultierende Fluorelastomer-Latex wurde durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Calciumnitrat ausgefällt, filtriert und das Fluorelastomer mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Polymerbrocken wurden für 2 Tage bei 60°C getrocknet. Das Produkt setzte sich 7,7 Gew.-% Ethylen, 42,3 Gew.-% TFE, 47,0 Gew.-% PMVE und 3,0 Gew.-% TFP zusammen und war ein amorphes Fluorelastomer mit einer Glasübergangstemperatur von -10°C, ermittelt mit Hilfe der Differentialscanningkalorimetrie (Heizmodus: 10°C/min, Wendepunkt der Umwandlung). Die Mooney-Viskosität, ML-10 (121°C) betrug 99.

BEISPIEL 3

[0048] Es wurde ein Polymer der Erfindung (Polymer 3) mit Hilfe eines kontinuierlichen Prozesses der Emulsionspolymerisation hergestellt, der bei 90°C in einem gut gerührten 4,0 l-Reaktionskessel aus rostfreiem Stahl mit voller Flüssigkeit ausgeführt wurde. Es wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 1,94 g/h Ammoniumpersulfat, 16,0 g/h Natriumdihydrogenphosphat-heptahydrat und 7,0 g/h Ammoniumperfluorooctanoat, in den Reaktor mit einem Durchsatz von 1,2 l/h eingespeist. Der Reaktor wurde bei einem vollen Flüssigkeitsstand bei einem Druck von 6,2 MPa mit Hilfe der Vorrichtung eines Rückschlagregelventils in der Abgangsleitung gehalten. Nach 60 min wurde die Polymerisation durch Einführung einer gasförmigen Monomermischung eingeleitet, die aus 6,3 Gew.-% Ethylen, 36,6 Gew.-% TFE, 55,9 Gew.-% PMVE und 1,2 Gew.-% TFP bestand, die durch einen Membrankompressor zugeführt wurde. Nach 4,0 Stunden wurde mit der Aufnahme der Abgangsdispersion begonnen, die 20 Stunden dauerte. Die abgehende Polymerdispersion, die einen pH-Wert von 6 hatte und 26 Gew.-% Feststoff enthielt, wurde von den restlichen Monomeren in einem Entgasungsgefäß bei Atmosphärendruck abgetrennt. Der resultierende Fluorelastomer-Latex, wurde durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Calciumnitrat ausgefällt, filtriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die nassen Brocken wurden in einem Luftofen bei näherungsweise 50° bis 65°C bis zu einem Feuchtegehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Es wurden etwa 8 kg Polymer mit einem Gesamtumsatz von 77% gewonnen. Das Produkt setzte sich zusammen aus 8,4 Gew.-% Ethylen, 43,2 Gew.-% TFE, 46,6 Gew.-% PMVE und 1,8 Gew.-% TFP-Einheiten und war ein amorphes Fluorelastomer mit einer Glasübergangstemperatur von -9°C, ermittelt mit Hilfe der Differentialscanningkalorimetrie (Heizmodus: 10°C/min, Wendepunkt der Umwandlung). Die Mooney-Viskosität, ML-10 (121°C) betrug 76.

KONTROLLE A

[0049] Es wurde ein Kontrollpolymer (Kontrollpolymer A) bekannter Ausführung hergestellt, indem im Wesentlichen nach dem Prozess vorgegangen wurde, der zur Herstellung von Polymer 1 in Beispiel 1 angewendet wurde mit der Ausnahme, dass die Monomermischung aus 6 Gew.-% Ethylen, 38 Gew.-% TFE, 55 Gew.-% PMVE und 1 Gew.-% 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (BTFB) bestand. Das resultierende Fluorelastomer hatte eine Zusammensetzung von etwa 8 Gew.-% E, 44 Gew.-% PMVE und 47 Gew.-% TFE und 1 Gew.-% BTFB mit einem ML-10 (121°C) von etwa 50.

BEISPIEL 4

[0050] Es wurde eine härtbare Zusammensetzung der Erfindung (Probe 1) hergestellt, indem das vorstehend hergestellte Polymer 1 mit einem Polyhydroxy-Härtungsmittel, Säureakzeptor, Vulkanisationsbeschleuniger und anderen Inhaltsstoffen auf einer konventionellen Zweiwalzen-Kautschukmühle unter Anwendung von Standardmethoden des Mischens gemischt wurde, wie sie in der Elastomertechnik zum Einsatz gelangen. Es wurde eine vergleichbare härtbare Zusammensetzung (Vergleichsprobe A) mit Hilfe einer ähnlichen Prozedur mit der Ausnahme hergestellt, dass i) ein Fluorelastomer bekannter Ausführung eingesetzt wurde (Kontrollpolymer A, hergestellt wie vorstehend), das BTFB-Monomer mit Härtingsstellen anstatt ein Monomer mit Härtingsstelle enthielt, wie es in den Fluorelastomeren der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangt, und ii) die Vergleichszusammensetzung mit einem Peroxid-Härtungssystem vernetzt wurde. Die Formulierungen sind in Tabelle I gezeigt.

[0051] Die Härtingscharakteristiken, Zugeigenschaften und Druckverformungsbeständigkeit wurden entsprechend den Testmethoden gemessen. Die ODR-Messungen waren Platten bei 177°C–3° Bogengrad, 24 min (Motor). Die Zugeigenschaften und Druckverformung wurden an Platten gemessen, die für 10 min bei 177°C pressvulkanisiert wurden, gefolgt von einer Nachhärtung von 24 Stunden bei 200°C in Luft. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle I gezeigt. Die gehärteten Platten, die aus der mit Bisphenol härtbaren Zusammensetzung der Erfindung (Probe 1) erhalten wurden, hatten eine sehr viel bessere Druckverformung als die Platten, die aus der mit Peroxid härtbaren Zusammensetzung bekannter Ausführung (Vergleichsbeispiel A) resultierten.

TABELLE I

Inhaltsstoff, phr ¹	Vergleichsprobe A	Probe 1
Kontrollpolymer A	100	0

Polymer 1	0	100
Diak 7 ²	2,25	0
Luperco [®] 101XL ³	2,25	0
TBAHS ⁴	0	2,5
Bisphenol AF	0	2,5
Zinkoxid	6	0
Magnesiumoxid	0	3
Calciumhydroxid	0	6
MT Carbonblack	30	30
Härtungscharakteristiken		
M _L , dN·m	27,1	22,3
M _H , dN·m	74,2	108
t _{s2} , min	1,2	1,4
tc90, min	9,5	8,5
Zugeigenschaften		
M ₁₀₀ , MPa	5,0	4,3
T _B , MPa	9,7	6,9
E _B , %	235	230
Härte, Shore A	74	76
Druckverformungsrest		
bei 150°C, 70 h, %	57	23
bei 200°C, 70 h, %	63	39

¹phr sind Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (d. h. Elastomer)

²Triallylisocyanurat, verfügbar bei DuPont Dow Elastomers

³45% 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und 55% inerter Füllstoff, verfügbar bei ATOFINA

⁴Tetrabutylammoniumhydrogensulfat

BEISPIEL 5

[0052] Es wurde eine härtbare Zusammensetzung der Erfindung (Probe 2) durch Mischen von Polymer 3, hergestellt wie vorstehend, mit einem Polyhydroxy-Härtungsmittel, Säureakzeptor, Vulkanisationsbeschleuniger und anderen Inhaltsstoffen auf einer konventionellen Zweiwalzen-Kautschukmühle und unter Anwendung von Standardmethoden des Mischens, wie sie in der Elastomertechnik zum Einsatz gelangen, hergestellt. Es wurde eine vergleichbare härtbare Zusammensetzung (Vergleichsprobe B) mit Hilfe der gleichen Prozedur mit der Ausnahme hergestellt, dass ein Fluorelastomer bekannter Ausführung eingesetzt wurde (Kontrollpolymer A, hergestellt wie vorstehend), das ein BTFB-Monomer mit Härtungsstellen enthielt. Die Formulierungen sind in Tabelle II gezeigt.

[0053] Die Härtungscharakteristiken (MDR bei 200°C, 24 min) wurden nach den Testmethoden gemessen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle II gezeigt. Probe 2 (eine erfindungsgemäße Zusammensetzung) härtete schneller als Vergleichsprobe B (tc90 von 4,32 min gegenüber 16,7 min) und erreichten einen höheren Härtungszustand (M_H-M_L 9,07 gegenüber 1,74).

TABELLE II

Inhaltsstoff, phr ¹	Vergleichsprobe B	Probe 2
Kontrollpolymer A	100	0
Polymer 3	0	100
TBAHS ²	1,96	1,96
Bisphenol AF	1,5	1,5
Maglite D ³	5,0	5,0
Calciumhydroxid	3,0	3,0
Härtungscharakteristiken		
M _L , dN·m	0,70	0,75
M _H , dN·m	2,44	9,82
tc50, min	6,0	2,4
tc90, min	16,7	4,3

¹phr sind Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (d. h. Elastomer)

²Tetrabutylammoniumhydrogensulfat

³Magnesiumoxid, verfügbar bei C. P. Hall

BEISPIEL 6

[0054] Es wurde eine härtbare Zusammensetzung der Erfindung (Probe 3) durch Mischen von Polymer 2, hergestellt wie vorstehend, mit einem Polyhydroxy-Härtungsmittel, Säureakzeptor, Vulkanisationsbeschleuniger und anderen Inhaltsstoffen auf einer konventionellen Zweiwalzen-Kautschukmühle unter Anwendung von Standardmethoden des Mischens, wie sie in der Elastomertechnik zum Einsatz gelangen, hergestellt. Es wurde eine vergleichbare härtbare Zusammensetzung (Vergleichsprobe B) mit Hilfe einer ähnlichen Prozedur mit der Ausnahme hergestellt, dass i) ein Fluorelastomer bekannter Ausführung eingesetzt wurde (Kontrollpolymer A, hergestellt wie vorstehend), das 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (BTFB)-Monomer mit Härtingsstelle anstatt eines Monomers mit Härtingsstelle enthielt, wie es in den erfindungsgemäßen Fluorelastomeren verwendet wurde, und ii) die Vergleichszusammensetzung mit einem Peroxid-Härtungssystem vernetzt wurde. Die Formulierungen sind in Tabelle III gezeigt.

[0055] Die Härtingscharakteristiken, Zugeigenschaften und Druckverformungsbeständigkeit wurden entsprechend den Testmethoden gemessen. Die ODR-Messungen erfolgten an Platten bei 177°C–3° Bogengrad, 24 min (Motor). Die Zugeigenschaften und der Druckverformungsrest wurden an Platten gemessen, die für 10 min bei 177°C pressvulkanisiert wurden, gefolgt von einer Nachhärtung von 24 Stunden bei 232°C in Luft. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle III gezeigt. Die gehärteten Platten, die aus der mit Bisphenol härtbaren Zusammensetzung der Erfindung (Probe 1) erhalten wurden, hatten einen sehr viel besseren Druckverformungsrest als die Platten, die aus der mit Peroxid härtbaren Zusammensetzung bekannter Ausführung (Vergleichsbeispiel A) resultierten.

TABELLE III

Inhaltsstoff, phr ¹	Vergleichsprobe B	Probe 3
Kontrollpolymer A	100	0
Polymer 2	0	100
Diak 7 ²	2,50	0
Luperco [®] 101XL ³	2,50	0
Bisphenol AF-Salz ⁴	0	3,15
Zinkoxid	6	0
Magnesiumoxid	0	3
Calciumhydroxid	0	6
MT Carbonblack	30	30
Härtungscharakteristiken		
M _L , dN·m	26,2	47,1
M _H , dN·m	76,7	128,8
t _{s2} , min	1,3	0,8
tc90, min	9,7	3,1
Zugeigenschaften		
M ₁₀₀ , MPa	5,6	9,0
T _B , MPa	15	13
E _B , %	275	165
Härte, Shore A	73	77
Druckverformungsrest		
bei 150°C, 70 h, %	48	34
bei 200°C, 70 h, %	53	47

¹phr sind Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (d. h. Elastomer)

²Triallylisocyanurat, verfügbar bei DuPont Dow Elastomers

³45% 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und 55% inerte Füllstoff verfügbar bei ATOFINA

⁴Methyltributylammonium-BPAF-Salz in einem Molverhältnis von 1 : 1

Patentansprüche

1. Sonder-Fluorelastomer, aufweisend copolymerisierte Einheiten von 10% bis 40 Mol.% Ethylen; 20% bis 40 Mol.% Perfluorether, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Perfluor(alkylvinylethern), Perfluor(alkylalkenylethern) und Perfluor(alkoxyalkenylethern); 32% bis 60 Mol.% Tetrafluorethylen und 0,1% bis 15 Mol.% eines Monomers mit Vernetzungsstelle, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: i) 3,3,3-Trifluorpropen-1, ii) Trifluorethylen, iii) 1,2,3,3,3-Pentafluorpropylen, iv) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropylen und v) 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

2. Sonder-Fluorelastomer nach Anspruch 1, worin die copolymerisierten Einheiten von Ethylen in einer Menge zwischen 20% und 40 Mol.% vorliegen, wobei die copolymerisierten Einheiten von Perfluorether in einer Menge zwischen 20% und 30 Mol.% vorliegen, wobei die copolymerisierten Einheiten von Tetrafluorethylen in einer Menge zwischen 40% und 50 Mol.% vorliegen und die copolymerisierten Einheiten des Monomers mit Vernetzungsstelle in einer Menge zwischen 2% und 10 Mol.% vorliegen.

3. Sonder-Fluorelastomer nach Anspruch 2, worin das Monomer mit Vernetzungsstelle 3,3,3-Trifluorpropen-1 ist.

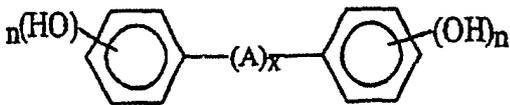
4. Sonder-Fluorelastomer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Perfluorether Perfluor(methylvinylether) ist.

5. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung, aufweisend:

- A) ein Sonder-Fluorelastomer nach einem der Ansprüche 1 bis 4;
- B) 0,1 bis 10 Gewichtsteile pro 100 Teile Fluorelastomer eines Polyhydroxy-Härtungsmittels;
- C) 1 bis 20 Gewichtsteile pro 100 Teile Fluorelastomer eines Säureakzeptors, und
- D) 0,1 bis 10 Teile pro 100 Teile Fluorelastomer eines Vulkanisationsbeschleunigers.

6. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin das Polyhydroxy-Härtungsmittel B ein Härtungsmittel ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

i) Dihydroxy-, Trihydroxy- und Tetrahydroxybenzolen, -naphthalenen und -anthracenen; ii) Bisphenolen der Formel



worin A ein stabiler zweiwertiger Rest ist; x beträgt Null oder 1 und n beträgt 1 oder 2; iii) Dialkalisalze der Bisphenole, iv) quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze der Bisphenole, v) tertiäre Sulfoniumsalze der Bisphenole und vi) Estern von Phenolen.

7. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin der Vulkanisationsbeschleuniger D ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus quaternären Ammoniumsalzen, tertiären Sulfoniumsalzen und quaternären Phosphoniumsalzen.

8. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin der Härtungsbeschleuniger D ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: i) quaternären Ammoniumsalzen des Polyhydroxy-Vernetzungsmittels (B), ii) quaternären Phosphoniumsalzen des Polyhydroxy-Vernetzungsmittels (B), und iii) tertiären Sulfoniumsalzen des Polyhydroxy-Vernetzungsmittels.

9. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung, aufweisend:

- A) ein Sonder-Fluorelastomer nach einem der Ansprüche 1 bis 4;
- B) eine Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: i) quaternären Ammoniumsalzen eines Bisphenols, ii) quaternären Phosphoniumsalzen eines Bisphenols und iii) tertiären Sulfoniumsalzen eines Bisphenols, und
- C) einen Säureakzeptor.

10. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin das quaternäre Ammoniumsalz eines Bisphenols ein Salz einer quaternären Ammoniumverbindung und eines Bisphenols AF mit einem Molverhältnis von 1 : 1 ist.

11. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das quaternäre Ammoniumsalz von Bisphenol AF ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: a) einem Tetrapropylammonium/Bisphenol AF-Salz, b) einem Methyltributylammonium/Bisphenol AF-Salz und c) einem Tetrabutylammonium/Bisphenol AF-Salz.

12. Härtbare Fluorelastomer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 11, ferner aufweisend 0,2 bis 7 Gewichtsteile pro 100 Teile Fluorelastomer eines organischen Peroxids und 0,1 bis 10 Gewichtsteile pro 100 Teile Fluorelastomer eines multifunktionellen Koagens.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen