



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 18 476 T2 2006.02.16**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 252 205 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 214/22 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 18 476.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA00/01585**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 988 537.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/049757**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **12.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.02.2006**

(30) Unionspriorität:

2293846 29.12.1999 CA

2299622 24.02.2000 CA

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Hydro-Québec, Montréal, Québec, CA

(72) Erfinder:

**AMEDURI, Michel, Bruno, F-34090 Montpellier, FR;
ARMAND, Michel, Montreal, CA; BOUCHER,
Mario, St-Etienne-des-Grès, CA; MANSERI,
Abdellatif, F-34080 Montpellier, FR**

(74) Vertreter:

Witte, Weller & Partner, 70178 Stuttgart

(54) Bezeichnung: **FLUOROSULFONEELASTOMERE MIT NIEDRIGEM TG BASIEREND AUF VINYLIDENFLUORIT**

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 die Synthese neuer fluorierter Elastomere, die sehr niedrige Glasübergangstemperaturen (T_g), eine gute Beständigkeit gegen Säuren, Petroleum und Treibstoffe sowie gute Verarbeitungseigenschaften besitzen. Die erfindungsgemäßen Elastomere enthalten beispielsweise 60 bis 80 Mol-% Vinylidenfluorid (nachstehend "VDF") und 20 bis 40 Mol-% Perfluor-(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid (nachstehend "PFSO₂F"). Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Herstellung dieser Elastomere durch Radikalpolymerisation von Comonomeren in Gegenwart verschiedener herkömmlicher organischer Starter, wie Peroxiden, Perestern, Diazoverbindungen oder Alkylperoxyvalaten.

STAND DER TECHNIK

[0002] Fluorierte Elastomere weisen eine einzigartige Kombination äußerst vorteilhafter Eigenschaften auf. Darunter kann man ihre thermische Beständigkeit, die Beständigkeit gegen Oxidation, Ultraviolettstrahlen (UV), Abbau aufgrund von Alterung, korrosive Chemikalien und Treibstoffe nennen. Außerdem besitzen sie kleine Oberflächenspannungen, Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindizes. Ferner sind sie gegen die Absorption von Wasser beständig. Alle diese Eigenschaften machen sie zu den Materialien der Wahl bei verschiedenen Hochtechnologieanwendungen, wie Komponenten von Brennstoffzellen, Dichtungen auf dem Gebiet der Aeronautik, Halbleiter in der Mikroelektronik, biegsame Rohrleitungen, Rohre, Pumpenkörper und Scheidewände in der chemischen, Automobil- und Erdölindustrie.

[0003] Es gibt jedoch wenige Elastomere auf Basis von Vinylidenfluorid (VDF oder VF₂). Und obwohl die kommerziellen Elastomere, wie Kel F® (VDF/Chlortrifluorethylen), Fluorel®, Dai-El®, FKM®, Technoflon®, Viton®A oder Viton®B (VDF/HFP oder VDF/HFP/TFE) gute chemische und thermische Beständigkeiten aufweisen, sind ihre Glasübergangstemperaturen (T_g) nicht ausreichend niedrig. Die T_g der vorstehend genannten kommerziellen Produkte variieren gewöhnlich zwischen -10 und -25°C. Der kleinste in der Literatur gefundene Wert ist derjenige von Viton®B, d.h. eine T_g von -26°C, was überrascht, weil der Hersteller eine T_g zwischen -5 und -15°C für dieses Produkt angibt. Um mit diesen Elastomeren zu konkurrieren, hat die Firma Ausimont ein VDF/Pentafluorpropen- Copolymer (Technoflon®) vorgestellt, das gegen Flammen und gegen Oxidation beständig ist, aber keine T_g unter -26°C besitzt und dessen Comonomer schwer erhältlich ist.

[0004] DuPont hat eine neue Generation von Elastomeren auf Basis von Perfluoralkylvinylether (PAVE) vorgeschlagen, die gegen niedrige Temperaturen beständig sind. So hat man Copolymere hergestellt, wie das Copolymer von Tetrafluorethylen (TFE)/Perfluormethylvinylether (PMVE) (Kalrez®), deren T_g nicht auf jenseits von -15°C abfallen, TFE/PMVE, die in EP 0 077 998 beschrieben sind und deren T_g -9°C beträgt, oder TFE/Perfluoralkylvinylether (PAVE), die in US 4.948.853 beschrieben sind. Aber es sind vor allem die Terpolymere, die noch kleinere T_g aufweisen. Darunter werden das Terpolymer TFE/Ethylen/PMVE, dessen T_g -17°C beträgt, oder das Terpolymer TFE/VDF/PAVE (in EP 0 131 308 beschrieben) und vor allem das Terpolymer TFE/VDF/PMVE (Viton GLT®), dessen T_g -33°C beträgt, genannt.

[0005] Jedoch erhöht sich die T_g mit dem Prozentanteil an TFE im Polymer, was zu weniger guten Verarbeitungseigenschaften führt. Dies ist auch in EP 0 131 308 bemerkt worden, das die Synthese von TFE/PAVE/VDF beschreibt, obwohl die Elastomere, die als Ringdichtungen verwendet werden, sehr gute Beständigkeit gegen polare Lösungsmittel aufweisen (siehe auch EP 0 618 241, JP-A-3066714 Chem. Abstr., 115:73436 z).

[0006] Die Terpolymerisation von TFE mit PMVE und F₂C=CF[OCF₂CF(CF₃)]_nOC₃F₇ (Polym. J., 1985, 17, 253) führte zu Elastomeren, deren T_g (von -9 bis -76°C) vom Wert der Anzahl n der HFPO-Motive und vom Prozentanteil der beiden oxygenierten Comonomere abhängt.

[0007] Schließlich hat DuPont Nafion®-Membranen durch Copolymerisation von TFE mit F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄SO₂F (oder PFSO₂F) hergestellt. Außerdem verwendet Asahi Glass dieses gleiche sulfonierte Monomer zur Herstellung von Flemion®-Membranen. Andere Monomere der gleichen Funktionalität, beispielsweise F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₃F₆SO₂F (für Aciplex®-Membranen, Asahi Chemical) oder CF₂=CFOC₂F₄SO₂F, oder F₂C=CF[OCF₂CF(CF₃)O]_xC₂F₄CO₂CH₃ mit Carboxylatfunktionalität (für Nafion®- oder Aciplex®-Membranen, wenn x den Wert 1 hat, und für Flemion®-Membranen, wenn x den Wert 0 hat) werden ebenfalls verwendet.

[0008] Außerdem ist bekannt, dass eine andere fluoriierte Verbindung, Vinylidenfluorid (VDF), interessante Copolymere in kommerzieller Hinsicht ergibt.

[0009] In "Development of Vulcanizable Elastomers Suitable for Use in Contact with Liquid Oxygen" (Third Annual Summary Report; Vertrag Nr. NAS8-5352; George C. Marshall Space Flight Center, NASA; Peninsular ChemResearch Inc.; 8. Juni 1966; S. 33) beschreiben P.D. Schuman und E.C. Strump die Copolymerisation von VDF mit einem Perfluoralkylvinylether der Formel $F_2C=CFOR_F$ ($R_F = CF_3, C_2F_5$ und C_3F_7), die mit Azobisisobutyronitril (AIBN) bei sehr hohen Drücken (etwa 1000 atm) gestartet wird, was zu fluoriierten Elastomeren mit einer T_g von -20 bis $-25^\circ C$ (für ein Elastomer, das 43% $F_2C=CFOC_2F_5$ enthält) und einer T_g von $-31^\circ C$ (mit 31% $F_2C=CFOC_3F_7$ im Copolymer) führt. Das Verfahren, das zum Erhalt des Copolymers führt, ist jedoch schwierig durchzuführen und in Anbetracht der erforderlichen sehr hohen Drücke gefährlich.

[0010] US 4.418.186 beschreibt ebenfalls die Emulsionscopolymerisation von VDF mit Perfluorvinylether $F_2C=CFOR_F$, wobei R_F die Gruppe $CF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ darstellt, was Elastomere mit einer T_g zwischen -29 und $-36^\circ C$ erzeugt. Die Tatsache, dass eine zweite Etherbrücke eingeführt wird, verbessert die Geschmeidigkeit des Copolymers und senkt den T_g -Wert.

[0011] Außerdem beschreibt EP 0 077 998 die Lösungscopolymerisation (in $ClCF_2CFCl_2$) von VDF mit Perfluorvinylether $F_2C=CF(OCF_2CF(CF_3))_2OC_3F_7$, die durch einen Chlorfluorperester gestartet wird. Die T_g des Endprodukts beträgt $-41^\circ C$. Das verwendete Polymerisationslösungsmittel (CFC) und der teure und schwierig handzuhabende Starter bilden zwei signifikante Beschränkungen.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0012] Somit ist die Aufgabe der Erfindung die Entwicklung neuer Elastomere mit einer sehr niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g), die ausgehend von wenig aufwändigen Comonomeren, beispielsweise VDF, erhalten werden.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist auch die Herstellung dieser Elastomere durch ein einfaches Verfahren, das keine gefährlichen experimentellen Bedingungen benötigt.

[0014] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, auf sehr genaue und unzweideutige Weise die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Copolymere zu kennen, d.h. die Molprozentanteile von jedem der Comonomere, die in den Copolymeren vorliegen.

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft Elastomere, die ein Comonomer von Vinylidenfluorid (VDF) und ein Comonomer von Perfluorsulfonylfluoridethoxypropylvinylether (PSEPVE) oder Perfluor-(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid ($PF_{SO_2}F$) umfassen, wobei diese Elastomere weder Tetrafluorethylen (TFE), noch Hexafluorpropen (HFP), noch ein Monomer, das eine Siloxangruppe trägt, umfassen und sehr niedrige Glasübergangstemperaturen (T_g) zwischen -30 und $-40^\circ C$, vorzugsweise zwischen -32 und $-36^\circ C$, aufweisen.

[0016] Bei einer bevorzugten Ausführungsform macht VDF den größten Teil der Elastomerzusammensetzung aus. Ein Molprozentanteil von 60 bis 80% VDF im Copolymer ist besonders bevorzugt. Als zweites Comonomer stellt ein sulfonierter Perfluoralkoxyalkylvinylether, wie Perfluor-(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid ($PF_{SO_2}F$) eine bevorzugte Verbindung dar. Der Molprozentanteil dieses zweiten Comonomers kann zwischen 20 und 40% im Copolymer variieren.

[0017] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Elastomere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Herstellung durch Radikalcopolymerisation in Gegenwart eines organischen Starters und bei einer Temperatur zwischen 20 und $200^\circ C$ für einen Zeitraum zwischen 2 und 10 Stunden und bei einem Anfangsdruck zwischen 2 und 100 bar erfolgt, und dass man den Anfangsdruck in dem Maße abfallen lässt, wie die Monomere verbraucht werden.

[0018] Die erfindungsgemäßen fluoriierten Elastomere können auch ein oder mehrere fluoriierte Alkene umfassen, deren Auswahl dem Fachmann überlassen ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] In Anbetracht des Standes der Technik wurde VDF zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elastomere ausgewählt, wobei Letzteres ein Alken ist, das weniger teuer und leichter zu verarbeiten ist als TFE. Weil es

kostengünstiger ist, kann es somit in größerer Menge im Copolymer verwendet werden, das als zweites Monomer einen Perfluoralkoxyalkylvinylether umfassen kann, der beispielsweise mit einem Carboxylat oder einem Sulfonat funktionalisiert ist. Solche funktionalisierten Perfluoralkoxyalkylvinylether sind interessant, weil sie Vernetzungsstellen begünstigen, um originale Elastomere herzustellen, die eine gute Beständigkeit gegen niedrige Temperaturen und gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen. Es können auch Terpolymere in Betracht gezogen werden, in denen das dritte Comonomer vorzugsweise ein Perfluoralkylvinylether (PAVE) ist.

[0020] Die vorliegende Erfindung beschreibt die Synthese originaler fluorierter Elastomer-Copolymere auf Basis von Vinylidenfluorid (VDF), die einen funktionalisierten Perfluoralkylvinylether und/oder einen funktionalisierten Perfluoralkoxyalkylvinylether enthalten. Andere fluorierte Alkene können gegebenenfalls hinzugefügt werden. Unter den Vorteilen der vorliegenden Erfindung sind zu bemerken:

- Die Synthese der fluorierten Elastomere erfolgt ausgehend von VDF an Stelle des üblichen Tetrafluorethylens (TFE), wobei Letzteres größtenteils zur Herstellung fluorierter Elastomere verwendet wird. Die direkte Konsequenz dieses Austauschs sind verringerte Kosten für das hergestellte Elastomer.
- Die Synthese der fluorierten Elastomere, von denen die vorliegende Erfindung handelt, erfordert keine Verwendung von Monomeren, die Siloxangruppen tragen, wobei Letztere gewöhnlich zu einer Verringerung der T_g beitragen. Es ist tatsächlich bekannt, dass die Siloxane sehr niedrige T_g besitzen. Beispielsweise haben Poly(dimethylsiloxan)e T_g von -120°C , wie auf allgemeine Weise in der folgenden Arbeit beschrieben: The Siloxan Bond: Physical Properties and Chemical Transformations, M.G. Voronkov, V.P. Mileshekevich und Yu. A. Yuzhelevskii, Consultants Bureau, New York (1978).
- Die erfindungsgemäßen fluorierten Elastomere besitzen sehr kleine T_g , die beispielsweise gewöhnlich von -30 bis -40°C variieren, wobei diese Elastomere somit auf dem Gebiet der Kunststofftechnik als Verarbeitungshilfsmittel oder in anderen Spitzenindustrien, wie der Raumfahrt-, der Elektronikindustrie oder den Automobil-, Erdölindustrien oder beim Transport von sehr kalten Flüssigkeiten, wie flüssigem Stickstoff, flüssigem Sauerstoff und flüssigem Wasserstoff, Anwendung finden können. Außerdem können Verbindungen mit hoher thermischer Beständigkeit ausgehend von den erfindungsgemäßen Elastomeren hergestellt werden. Schließlich können diese Elastomere zur Herstellung von Materialien auf dem Gebiet der Energie verwendet werden, beispielsweise zur Herstellung von Komponenten von Brennstoffzellen, wie Membranen.
- Die Zusammensetzung der durch die vorliegende Erfindung erhaltenen fluorierten Elastomere besteht größtenteils aus VDF und ist somit wenig aufwändig.

[0021] Der Umfang der vorliegenden Erfindung erstreckt sich auf alle Typen der gewöhnlich verwendeten Radikalpolymerisationsverfahren: Emulsions-, Miniemulsions-, Mikroemulsions-, Massen-, Suspensions-, Mikro-suspensions- und Lösungspolymerisation. Alle können gemäß ihrer üblichen Durchführung eingesetzt werden, aber die Lösungsmittelpolymerisation wurde allein aus Gründen der Einfachheit der Durchführung im Labor vorzugsweise verwendet, weil im Fall der Lösungsmittelpolymerisation die Arbeitsdrücke wenig erhöht sind, d.h. in der Größenordnung von 20 bis 40 bar. Im Fall der Emulsions-, Massen- und Suspensionspolymerisation ist der Arbeitsdruck stärker erhöht, d.h. in der Größenordnung von 40 bis 100 bar.

[0022] Die verschiedenen fluorierten Alkene, die als drittes Comonomer eingesetzt werden, haben vorzugsweise höchstens vier Kohlenstoffatome und die Struktur $R_1R_2C=CR_3R_4$, wobei die Substituenten R_{1-4} derart sind, dass mindestens einer von ihnen fluoriert oder perfluoriert ist. Dies umfasst somit: Vinylfluorid (VF), Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen (CTFE), Bromtrifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen, Hexafluorisobutylen, 3,3,3-Trifluorpropen, 1,2-Dichlordifluorethylen, 2-Chlor-1,1-difluorethylen und allgemein alle fluorierten oder perfluorierten Vinylverbindungen. Außerdem können auch Perfluorvinylether die Rolle von Comonomeren spielen. Man verwendet sie vorzugsweise zu 3 bis 50 Mol-%. Darunter kann man die Perfluoralkylvinylether (PAVE) nennen, deren Alkylgruppe ein bis drei Kohlenstoffatome besitzt, beispielsweise Perfluormethylvinylether (PMVE), Perfluorethylvinylether (PEVE) und Perfluorpropylvinylether (PPVE). Diese Monomere können auch Perfluoralkoxyalkylvinylether (PAAVE) sein, die in US 3.291.843 und in der Zeitschrift Prog. Polym. Sci., 1989, 14, 251 beschrieben sind, wie Perfluor(2-n-propoxy)propylvinylether, Perfluor(2-methoxy)propylvinylether, Perfluor(3-methoxy)propylvinylether, Perfluor(2-methoxy)ethylvinylether, Perfluor(3,6,9-trioxa-5,8-dimethyl)-dodeca-1-en, Perfluor(5-methyl-3,6-dioxo)-1-nonen. Außerdem können auch Perfluoralkoxyalkylvinylether-Monomere mit Carboxyl-Enden oder einem Sulfonylfluorid-Ende, wie Perfluor(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid, zur Synthese der erfindungsgemäßen fluorierten Elastomere eingesetzt werden. Gemische von PAVE und PAAVE können in den Copolymeren vorhanden sein.

[0023] Bevorzugte Lösungsmittel zur Durchführung der Lösungspolymerisation sind vorteilhafterweise die üblichen Lösungsmittel, welche folgende umfassen:

- die Ester der Formel $R-COOR'$, wobei R und R' unabhängig eine C_{1-5} -Alkylgruppe oder eine Estergruppe OR" sind, wobei R" ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und R auch für H stehen kann. Vorzugs-

weise ist $R = H$ oder CH_3 und $R' = CH_3$, C_2H_5 , $i-C_3H_7$ oder $t-C_4H_9$.

- die fluorierten Lösungsmittel des Typs $ClCF_2CFCF_2$, Perfluor-n-hexan ($n-C_6F_{14}$), $n-C_4F_{10}$, Perfluor-2-butyl-tetrahydrofuran (FC 75TM), und
- die üblichen Lösungsmittel, wie 1,2-Dichlorethan, Isopropanol, tert.-Butanol, Acetonitril und Butyronitril.

[0024] Die bevorzugten Lösungsmittel sind Methylacetat, Acetonitril und Perfluor-n-hexan in variablen Mengen zwischen 30 und 60 Gew.-%.

[0025] Die Reaktionstemperatur für die Copolymerisation liegt vorzugsweise zwischen 20 und 200°C, noch vorteilhafter zwischen 55 und 140°C und noch besser zwischen 55 und 80°C. Der Innendruck des Polymerisationsautoklaven variiert vorzugsweise zwischen 2 und 100 bar, vorteilhafterweise zwischen 10 und 100 bar, genauer gesagt, zwischen 20 und 35 bar, je nach den experimentellen Bedingungen.

[0026] Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Polymerisation durch übliche Radikalpolymerisationsstarter gestartet werden. Repräsentative Beispiele für diese Starter sind Azoverbindungen (wie AIBN), Dialkylperoxydicarbonate, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Dibenzoylperoxid, Alkylperoxide, Alkylhydroperoxide, Dicumylperoxid, Alkylperbenzoate und Alkylperoxypivalate. Den Dialkylperoxydicarbonaten, wie Diethyl- und Diisopropylperoxydicarbonaten, und Alkylperoxypivalaten, wie t-Butyl- und t-Amylperoxypivalaten, und noch ganz besonders bevorzugt den Alkylperoxypivalaten sowie den Alkylperoxiden, darunter t-Butylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexan, wird jedoch der Vorzug gegeben. Vorzugsweise liegt das anfängliche Molverhältnis zwischen dem Starter und den Monomeren zwischen 0,1 und 2%, noch besser zwischen 0,3 und 2%.

[0027] Für das Emulsionspolymerisationsverfahren kann ein großer Bereich von Co-Lösungsmitteln in Betracht gezogen werden, wobei die Lösungsmittel in verschiedenen Anteilen im Gemisch mit Wasser vorliegen, beispielsweise von 30 bis 70 Gew.-%. Ebenso können anionische, kationische oder nichtionische Tenside aus den Ammoniumsalzen und Perfluorsulfaten ausgewählt und in variablen Mengen, gewöhnlich von 1 bis 3 Gew.-%, verwendet werden. Beim Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren wird gewöhnlich Wasser als Reaktionsmedium verwendet. Die fluorierten Monomere sind jedoch in Wasser schwer löslich, daher rührt die Notwendigkeit der Verwendung von Tensiden. Außerdem kann beim Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren ein Co-Lösungsmittel hinzugefügt werden, um die Löslichkeit der fluorierten Monomere zu erhöhen. Im letzteren Fall können beispielsweise Acetonitril, Aceton oder andere Alkylalkylketone, wie Methylalkylketon, eingesetzt werden.

[0028] Alternativ kann ein Polymerisationsverfahren durch Mikroemulsion, wie in EP 0 250 767 beschrieben, oder durch Dispersion, wie in US 4.789.717; EP 0 196 904; EP 0 280 312 und EP 0 360 292 gelehrt, in Betracht gezogen werden.

[0029] Kettenübertragungsmittel können in der Regel zur Verringerung der Molmassen der Copolymere eingesetzt werden. Darunter kann man die Telogene nennen, die endständige Brom- oder Iodatome enthalten, wie beispielsweise die Verbindungen des Typs $R_F X$ (wobei R_F eine perfluorierte Gruppe $R_F = C_n F_{2n+1}$ ist, wobei $n = 1-10$, X ein Brom- oder Iodatome bedeutet). Man kann eine umfassende Liste verschiedener zur Telomerisation fluorierte Monomere verwendeter Übertragungsmittel in der Zeitschrift "Telomerization reactions of Fluoroalkanes", B. Améduri und B. Boutevin, in der Arbeit "Topics in Current Chemistry" (Hrsg. R.D. Chambers), Bd. 192 (1997), S. 165, Springer Verlag 1997, finden.

[0030] In dem Fall, in dem die erfindungsgemäßen Elastomere Iod- und/oder Bromatome in endständiger Position enthalten, können diese Elastomere unter Verwendung von Peroxiden vernetzt (oder vulkanisiert) werden. Gut bekannte Peroxidsysteme, beispielsweise die in EP 0 136 596 beschriebenen, können zu diesem Zweck eingesetzt werden. Die Vulkanisation der Elastomere kann auch durch übliche ionische Verfahren erfolgen, wie die in US 3.876.654; US 4.259.463; EP 0 335 705 oder in der Zeitschrift Prog. Polym. Sci., 1989, 14, 251; "Fluoroelastomers A. Van Cleeff, in Modern Fluoropolymers, herausgegeben von John Scheirs, John Wiley & Sons, New York, 1997, S. 597-614" beschriebenen.

[0031] Der gesamte Bereich der relativen Prozentanteile der verschiedenen, ausgehend von den eingesetzten fluorierten Monomeren synthetisierbaren Copolymere, der zur Bildung von fluorierten Copolymeren und Terpolymeren führt, wurde untersucht.

[0032] Die Analyse der erfindungsgemäßen Elastomere durch ^{19}F - und 1H -NMR-Spektroskopie, je nach dem besonderen Fall, ermöglicht die eindeutige Kenntnis der in die Produkte eingebrachten Molprozente. Beispiels-

weise wurden in der nachstehenden Tabelle 1 die Beziehungen zwischen den charakteristischen Signalen von VDF/PFSO₂F-Copolymeren im ¹⁹F-NMR und der Struktur der Produkte festgelegt.

[0033] Die Molprozentage an VDF in den Copolymeren wurden ausgehend von Gleichung 1 bestimmt.

Gleichung 1

$$\text{Mol-\% VDF} = \frac{(I_{-83} + I_{-91} + I_{-95} + I_{-102} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116})}{(I_{-83} + I_{-91} + I_{-95} + I_{-102} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116}) + (I_{-112})}$$

wobei I_{-i} der Wert der Integration des Signals bei -i ppm im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist.

Tabelle 1

¹⁹F-NMR-Charakterisierung VDF/PFSO₂F-Copolymeren

Struktur	Chemische Verschiebung (ppm)
-SO ₂ F	+45
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-77 bis -80
tBuO-CF ₂ CH ₂ -	-83
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-91
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -	-95
tBuO-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-102
-CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-108
CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-	-110
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-	-112
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-113
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -	-116
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-122
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-125
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-127
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CF ₂ CH ₂ -	-144
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ F ₄ SO ₂ F	

[0034] Die Analyse der vorstehenden Tabelle 1 zeigt die Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-Verknüpfungen der Blöcke aus VDF-Einheiten (jeweils bei -91 und -113, -166 ppm) sowie der VDF/PFSO₂F-Diaden.

[0035] Die erfindungsgemäßen Copolymere können bei der Herstellung von Komponenten von Brennstoffzellen, wie den Membranen, Ringdichtungen, Pumpenkörpern, Scheidewänden Anwendung finden, die eine sehr gute Beständigkeit gegen Treibstoffe, Motorenbenzin, t-Butylmethylether, Alkohole und Motorenöl, kombiniert mit guten elastomeren Eigenschaften, insbesondere einer sehr guten Beständigkeit gegen niedrige Temperaturen besitzen, berücksichtigt man, dass die erfindungsgemäßen Copolymere T_g zwischen -30 bis -40°C besitzen. Diese Copolymere weisen ferner den Vorteil auf, dass sie in Anwesenheit üblicherweise ver-

wendeter Mittel vernetzbar sind.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst somit mehrere interessante Vorteile, nämlich:

- es wird mittels Arbeiten in einem Gefäß durchgeführt;
- es erfolgt in Lösung und verwendet klassische, kommerziell erhältliche organische Lösungsmittel;
- es umfasst eine Radikalpolymerisation in Gegenwart von ebenfalls kommerziell erhältlichen, klassischen Startern;
- das Monomer, das den größten Teil der Zusammensetzung der fluorierten Elastomere ausmacht, ist VDF, das etwas weniger teuer und viel weniger gefährlich ist als TFE.

[0037] Die nachstehenden Beispiele werden zur Veranschaulichung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung gegeben.

Beispiel 1

Copolymerisation von VDF/PFSO₂F (anfängliche Molprozent 71,1/28,9)

[0038] Ein Carius-Borsilikatrohr mit großer Dicke (Länge von 130 mm, Innendurchmesser von 10 mm, Dicke von 2,5 mm, Gesamtvolumen von 8 cm³), das 0,0313 g (0,135 mmol) 75%iges t-Butylperoxypivalat, 1,1881 g (2,66 mmol) Perfluor(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid (PFSO₂F) und 1,9595 g (26,4 mmol) Methylacetat enthält, wird mit einem Vakuumrampensystem verbunden und dreimal mit Helium durch Zyklen von primärem Vakuum (100 mm Hg)/Helium gespült. Nach mindestens fünf Zyklen Einfrieren/Auftauen zur Entfernung des in dieser Lösung enthaltenen Sauerstoffs wird dann Vinylidenfluorid (VDF) ($\Delta P = 0,28$ bar, 0,420 g, 0,007 mol) unter Vakuum in dem in flüssigem Stickstoff gefrorenen Rohr nach Entspannung der in einem metallischen, unter Druck geeichten Reservoir befindlichen Gase eingefangen. Die jeweiligen Mengen an Gas (Genauigkeit ± 8 mg), die in das Rohr eingebracht wurden, wurden durch einen relativen Druckabfall in diesem Entspannungsreservoir bestimmt, das ursprünglich mit einem Zylinder, der 300 g VDF enthielt, gefüllt wurde. Zuvor wurde die Eichkurve der "Masse an VDF (in g) in Abhängigkeit vom Druckabfall (in bar)" bestimmt. Beispielsweise war für 0,750 g VDF eine Druckdifferenz von 0,50 bar notwendig. Das Rohr unter Vakuum, das immer noch in flüssigen Stickstoff eingetaucht ist, wird in einem Brenner versiegelt und dann in die Höhlung eines Röhrofens bei 75°C für 6 Stunden eingebracht, um die Copolymerisation zu vervollständigen.

[0039] Nach der Copolymerisation wird das Rohr von Neuem in flüssigem Stickstoff eingefroren und dann hermetisch an eine Vakuumrampe angeschlossen und geöffnet. Die Gase, die nicht reagiert haben, werden in einer zuvor tarierten Metallfalle eingefangen und in flüssigen Stickstoff eingetaucht. 0,076 g Gas, die nicht reagiert haben, wurden eingefangen. Dies ermöglicht die Ableitung des Umwandlungsgrads, bezogen auf die Masse von VDF, gemäß dem Ausdruck

$$\frac{m_{\text{VDF}} - 0,076}{m_{\text{VDF}}} = 82\%$$

wobei m_{VDF} die ursprünglich eingebracht Masse von VDF darstellt.

[0040] Dann wird die erhaltene gelbliche Flüssigkeit tropfenweise in 35 ml stark gerührtes kaltes Pentan überführt. Nachdem man es 1 Stunde bei 0–5°C belassen hat, wird das Gemisch in eine Dekantierflasche überführt. Der klare farblose Überstand wird beseitigt, während die gelbe schwere Phase bei 70°C unter 1 mm Hg für 2 Stunden getrocknet wird. Es wurden 1,21 g einer sehr viskosen und klaren Flüssigkeit erhalten, die einer Ausbeute, bezogen auf die Masse, von 75% entsprechen. Die IRTF-Analyse (IR Nicolet 510 P) dieses Copolymers ergibt die folgenden charakteristischen Schwingungen:
IRTF (KBr, cm⁻¹) : 1100–1300 (ν_{CF}); 1467 ($\nu_{\text{SO}_2\text{F}}$).

[0041] Die Zusammensetzung des Copolymers, d.h. die Molprozent der beiden Comonomere im Copolymer, wurden durch ¹⁹F-NMR (200 oder 250 MHz) bei Umgebungstemperatur bestimmt, wobei deuteriertes Aceton oder DMF die Bezugslösungsmittel waren. Der Bezug bei ¹⁹F-NMR ist CFCI₃. Die experimentellen Bedingungen der NMR waren die Folgenden: 30° "Flip"-Winkel, 0,7 s Akquisitionsdauer, 5 s "Puls"-Dauer, 128 Akkumulations-"Scans" und 5 μ s "Puls"-Weite.

[0042] Ferner gestattet diese ¹⁹F-NMR-Analyse sicherzustellen, dass das Copolymer kein PFSO₂F mehr enthält, das nicht reagiert hat, wie es das Fehlen des Signals bei –137,5 ppm, das für eines der ethylenischen Fluoratome des sulfonierten Monomers charakteristisch ist, beweist.

[0043] Nach den Integrationen der NMR-Signale, die jedem Comonomer entsprechen, betragen die jeweiligen Molprozentanteile von VDF/PFSO₂F in dem Copolymer 72,0/28,0. Das Copolymer hat das Aussehen eines farblosen Harzes und zeigt eine T_g von –34,8°C. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigt, dass das Copolymer thermisch sehr stabil ist. In dieser Hinsicht beträgt die für einen Abbau von 5% an Luft registrierte Temperatur 295°C.

Beispiel 2

Copolymerisation von VDF/PFSO₂F (anfängliche Molprozent 77,9/22,1)

[0044] In einen 300-ml-Reaktor aus Hastelloy (HC 276™), der mit einem Gaseinleitungsventil, einem Aussalungsventil, einem Manometer, einer Berstscheibe aus HC 276 und einer magnetischen Rührvorrichtung bei 700 Umdrehungen/min ausgerüstet ist, werden 47,0 g (0,105 mol) PFSO₂F; 1,30 g (5,6 mmol) 75%iges t-Butylperoxypivalat und 95,20 g Methylacetat eingebracht. Der Reaktor wird verschlossen und seine Dichtigkeit wird unter 20 bar Stickstoff überprüft. Der folgende Zyklus wird 3-mal durchgeführt: der Reaktor wird evakuiert, dann wird Stickstoff bei 10–15 bar eingebracht. Diese Zyklen gestatten das Entgasen der Lösung. Dann wird im Reaktor ein Vakuum von 20 mm Hg etabliert. Der Reaktor wird dann in ein Bad aus Aceton/flüssigem Stickstoff überführt, um eine Innentemperatur des Reaktors von nahezu –80°C zu erhalten. Dann werden 23,8 g Vinylidenfluorid (VDF) (0,372 mol) durch Doppelwägung des Reaktors eingebracht. Der Reaktor wird nach und nach bis auf eine Temperatur von 77°C erhitzt, die für 3 Stunden beibehalten wird. Der maximale erreichte Reaktionsdruck beträgt 15 bar. Der bei der Reaktionstemperatur beobachtete Druckabfall nach 3 Stunden beträgt 10 bar. Nach der Umsetzung wird der Reaktor für 30 Minuten in ein Eisbad überführt, dann zeigt das Entgasen einen Verlust von 2,2 g Gas, das nicht reagiert hat, was einem Umwandlungsgrad der gasförmigen Monomere von etwa 91% entspricht. Die Reaktionsrohsubstanz wird dann wie vorstehend durch Ausfällen in kaltem Pentan behandelt und getrocknet. Die erhaltene Copolymermasse beträgt 60,5 g. Das erhaltene Copolymer ist ein orangefarbenes viskoses Öl. Die Ausbeute, bezogen auf die Masse, beträgt 85%. Die IRTF-Analyse (IR Nicolet 510 P) dieses Copolymers ergibt die folgenden charakteristischen Schwingungen: IRTF (KBr, cm⁻¹): 1100–1300 (V_{CF}); 1467 (V_{SO₂F}).

[0045] Die Charakterisierung mittels ¹⁹F-NMR (Tabelle 1) ermöglichte die Feststellung der Molprozentanteile der zwei Comonomere im Copolymer, die 78,3% für VDF und 21,7% für PFSO₂F betragen. Das Copolymer zeigt eine T_g von –34,5°C. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigt, dass das Copolymer thermisch sehr stabil ist. In dieser Hinsicht beträgt die für einen Abbau von 5% an Luft registrierte Temperatur 340°C.

[0046] Andere Copolymere wurden gemäß dem vorstehend genannten Verfahren unter ähnlichen Betriebsbedingungen hergestellt, wobei die Mengen von jedem der Comonomere im Gemisch variiert wurden. Diese zusätzlichen Beispiele für Ergebnisse der Radikalcopolymerisation (die Beispiele 3, 4 und 5) sowie die vorstehend beschriebenen Beispiele 1 und 2 erscheinen in der nachstehenden Tabelle 2.

Tabelle 2

Betriebsbedingungen und Ergebnisse von Radikalcopolymerisationen von VDF mit PFSO_2F

Beispiel ^a	Masse VDF (g)	Masse PFSO_2F (g)	Masse Lösungsmittel (g)	C_0 (%)	VDF Anfang (% mol.)	PFSO_2F Anfang (% mol.)	VDF Copo. (% mol.)	PFSO_2F Copo. (% mol.)	Umwandlg. von VDF (%)	Massen- ausbeute (%)	T_g (°C)	$T_{(1\text{Heu})}$ 5% Luft (°C)
1	0,420	1,1881	1,960 ^b	2,06	71,1	28,9	72,0	28,0	82	75	-34,8	295
2	23,8	47,0	95,20 ^b	0,86	77,9	22,1	78,3	21,7	91	85	-34,5	340
3	0,960	1,9603	2,121 ^b	2,04	77,3	22,7	77,7	22,3	96	63	-32,3	345
4	1,145	2,0001	2,410 ^b	1,78	80,2	19,8	80,9	19,1	95	60	-36,1	360
5	1,205	2,2105	2,052 ^c	0,40	78,6	21,4	81,0	19,0	55	49	-32,8	385

^a Temperatur von 75 °C, Dauer 3 bis 10 Stunden in Gegenwart von *t*-Butylperoxyvalat^b Methylacetat^c Acetonitril $C_0 = [\text{Starter}]_0 / ([\text{VDF}]_0 + [\text{PFSO}_2\text{F}]_0)$. Der Wert von C_0 variiert gewöhnlich von 0,1 bis 2%.

Patentansprüche

1. Fluoriertes sulfoniertes Elastomer, das weder Tetrafluorethylen, noch Hexafluorpropen, noch ein Monomer, das eine Siloxangruppe trägt, umfasst und Glasübergangstemperaturen (T_g) zwischen -30 und -40°C aufweist und ein Copolymer von Vinylidenfluorid (VDF) und Perfluorsulfonylfluoridethoxypropylvinylether (PSEPVE) oder Perfluor-(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid (PFSO_2F) umfasst.
2. Fluoriertes sulfoniertes Elastomer nach Anspruch 1, das 20 bis 40 Mol-% PSEPVE oder PFSO_2F und 80 bis 60 Mol-% VDF enthält.
3. Fluoriertes sulfoniertes Elastomer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer ferner mindestens ein fluoriertes Alken und/oder einen perfluorierten Vinylether umfasst.

4. Fluoriertes sulfoniertes Elastomer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das fluorierte Alken aus Vinylfluorid, Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Bromtrifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen, Hexafluorisobutylen, 3,3,3-Trifluorpropen, 1,2-Dichlordifluorethylen und 2-Chlor-1,1-difluorethylen ausgewählt ist.

5. Fluoriertes sulfoniertes Elastomer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der fluorierte Vinyl-ether aus einem Perfluoralkylvinylether, einem Perfluoralkoxyalkylvinylether und aus deren Gemisch ausgewählt ist.

6. Polymere Elektrolyten, Ionomere, Komponenten von Brennstoffzellen (wie die Membranen und Dichtungen), Verbindungen, biegsame Rohrleitungen, Rohre, Ringdichtungen, Pumpenkörper, Scheidewände, Kolbenköpfe, die in der Aeronautik-, Erdöl-, Automobil-, Bergbau-, Nuklearindustrie und für die Kunststofftechnologie Anwendung finden, umfassend Elastomere nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verfahren zur Herstellung fluoriierter Elastomere durch Copolymerisation von Vinylidenfluorid (VDF) mit Perfluorsulfonylfluoridethoxypropylvinylether (PSEPVE) oder Perfluor-(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid (PFSO_2F), dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung durch Radikalcopolymerisation in Gegenwart eines organischen Starters und bei einer Temperatur zwischen 20 und 200°C für einen Zeitraum zwischen 2 und 6 Stunden bei einem Anfangsdruck zwischen 2 und 100 bar erfolgt, und dass man den Anfangsdruck in dem Maße abfallen lässt, wie die Monomere verbraucht werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Vinylidenfluorid in einem Anteil von 60 bis 80 Mol-% eingesetzt wird, wobei der Rest aus Perfluorsulfonylfluoridethoxypropylvinylether oder Perfluor-(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-en)sulfonylfluorid und gegebenenfalls mindestens einem fluorierten Alken und/oder einem perfluorierten Vinylether besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der perfluorierte Vinylether in einem Anteil von 3 bis 50 Mol-% verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der perfluorierte Vinylether ein Perfluoralkylvinylether ist, der aus Perfluormethylvinylether, Perfluorethylvinylether und Perfluorpropylvinylether ausgewählt ist.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem perfluorierten Vinylether um Perfluormethylvinylether oder Perfluorpropylvinylether handelt.

12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Vinylether ein Perfluoralkoxyalkylvinylether ist, der aus Perfluor-(2-n-propoxy)propylvinylether, Perfluor-(2-methoxy)propylvinylether, Perfluor-(3-methoxy)propylvinylether, Perfluor-(2-methoxy)ethylvinylether, Perfluor-(3,6,9-trioxa-5,8-dimethyl)dodeca-1-en, Perfluor-(5-methyl-3,6-dioxo)-1-nonen, allein oder im Gemisch, ausgewählt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Radikalcopolymerisation in Lösung in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus folgenden ausgewählt ist:

- den Estern der Formel $\text{R-COOR}'$, wobei R und R' unabhängig für C_{1-5} -Alkyl oder einen Rest OR'' stehen, wobei R'' für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht und R auch für H stehen kann,
- fluorierte Lösungsmittel, darunter Perfluor-n-hexan,
- die üblichen Lösungsmittel, ausgewählt aus Methylacetat, 1,2-Dichlorethan, Isopropanol, tert.-Butanol, Acetonitril und Butyronitril.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$ oder $t\text{-C}_4\text{H}_9$.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein fluoriertes Lösungsmittel ist, das aus $\text{ClCF}_2\text{CFCl}_2$, $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$, $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ und Perfluor-2-butyltetrahydrofuran ausgewählt ist.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus Methylacetat und Acetonitril ausgewählt ist.

18. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zwischen 55 und 80°C beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anfangsdruck in der Größenordnung von 10 bis 100 bar liegt.
20. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anfangsdruck zwischen 20 und 40 bar liegt.
21. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Radikalcopolymerisation durch Emulsions-, Miniemulsions-, Mikroemulsions-, Massen-, Suspensions-, Mikrosuspensions- oder Lösungspolymerisation erfolgt.
22. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation von Vinylidenfluorid mit PSEPVE oder PFSO_2F , mindestens einem perfluorierten Vinylether und mindestens einem fluorierten Alken erfolgt, das eine Verbindung der Struktur $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ ist, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 derart sind, dass mindestens eines unter ihnen fluoriert oder perfluoriert ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das fluorierte Alken aus Vinylfluorid, Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Bromtrifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen, Hexafluorisobutylen, 3,3,3-Trifluorpropen, 1,2-Dichlordifluorethylen und 2-Chlor-1,1-difluorethylen ausgewählt ist.
24. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in einem Gefäß erfolgt.
25. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Starter aus Azoverbindungen, Dialkylperoxydicarbonaten, Alkyperoxiden, Alkylhydroperoxiden, Alkylperbenzoaten und Alkylperoxypivalaten ausgewählt ist.
26. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Starter aus Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Diethylperoxydicarbonat, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Butylperoxypivalat, t-Amylperoxypivalat und t-Butylcyclohexylperoxydicarbonat ausgewählt ist.
27. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das anfängliche Molverhältnis zwischen dem Starter und den Monomeren zwischen 0,1 und 2% beträgt.
28. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Emulsion erfolgt.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart eines Tensids in Mengen, die gewöhnlich von 1 bis 3 Gew.-% variieren, erfolgt.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid anionisch, kationisch oder nichtionisch ist.
31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid aus Ammoniumsalzen und perfluorierten Sulfonaten ausgewählt ist.
32. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart von Kettenübertragungsmitteln erfolgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen