



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 268 T2** 2007.06.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 031 606 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 268.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 103 032.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **15.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 27/18** (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI990358 23.02.1999 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**Apostolo, Marco, 28043 Bellinzago, Novara, IT;
Albano, Margherita, 20100 Milano, IT; Staccione,
Anna, 20100 Milano, IT**

(74) Vertreter:

Weisse und Kollegen, 42555 Velbert

(54) Bezeichnung: **Fluorkautschukzusammensetzungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Fluorpolymere, die im wesentlichen aus einer Mischung eines Fluorelastomers und eines semikristallinen Fluorpolymer gebildet sind, welche verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen und bei dem Versiegeln von hergestellten Artikeln in der Elektronik-, optischen und pharmazeutischen Industrie verwendbar sind.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung Fluorpolymere, die aus einer Mischung aus einem Fluorelastomer und einem semikristallinen Fluorpolymer gebildet sind, die Iod und/oder Brom enthalten, die durch verbesserte mechanische Eigenschaften gekennzeichnet sind, in Verbindung mit guten Eigenschaften bei der elastischen Retention (geringere Druckverformung) und sehr gute Oberflächenerscheinung ohne Rauigkeit. Es ist wohl bekannt, dass eine der Fluorelastomer-Verwendungen die Herstellung von O-Ringen bei Dichtungen ist: Für diese Anwendung ist es wesentlich, daß die Oberfläche der O-Ringe glatt ist.

[0003] Die Verwendung von Fluorelastomeren, die Polytetrafluorethylen (PTFE)-Partikel enthalten, damit die Eigenschaften bezüglich der Abriebfestigkeit und von heißem Reißen der so erhaltenen, hergestellten Artikel verbessert werden, ist aus dem Stand der Technik bekannt. Wie in dem Japanischen Patent 57-107,336 beschrieben, wird die Abriebfestigkeit von Fluorelastomeren verbessert durch physisches Mischen von festen, aushärtbaren Fluorelastomeren mit PTFE-Pulvern, die ein geringes Molekulargewicht im Bereich von 500–200 000 als durchschnittliches, zahlenmäßiges Molekulargewicht (M_n) haben. Besagtes PTFE wird durch thermischen Zerfall bei einer Temperatur zwischen 450°C und 600°C über längere Zeiträume hergestellt oder durch Bestrahlung von PTFE mit hohem Molekulargewicht mit Ionenstrahlen. Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von PTFE, das ein geringes Molekulargewicht aufweist, ist es TFE in Gegenwart von Kettentransfermitteln zu polymerisieren. Die Fluorelastomere und PTFE-Pulver werden in Banbury oder in Calender gemischt.

[0004] In Mischungen nach der US 4 879 362 und US 4 904 726 werden Mischungen aus Fluorelastomeren mit Harzen aus PTFE verwendet, die durch Zugabe von Comonomeren, wie etwa Hexafluorpropen (HFP), Perfluorpropylvinylether (PPVE), etc. modifiziert werden, damit PTFE-Fibrillationsprobleme vermieden werden ohne die Verstärkungseigenschaften zu verlieren, die PTFE den erhaltenen Fluorelastomeren verleiht. Das Comonomer tritt wesentlich mehr auf der Polymerpartikeloberfläche auf, wodurch eine einheitliche Verteilung des Fluorelastomers ermöglicht wird ohne die Formation von sichtbaren Ansammlungen. Die letzteren sollten die Ursache für Fibrillationserscheinungen sein.

[0005] In dem Dokument EP 0127 407 ist eine partikuläre Polymerzusammensetzung, die besteht aus einem Kunststoffkern aus Polymer, ausgewählt aus Homopolymeren von Tetrafluorethylen, Vinyliden, Fluorid und Chlortrifluorethylen und Copolymeren aus einem der obigen Monomere bis zu 3% bezogen auf das Gewicht des Copolymers und ein weiteres Comonomer, wobei die Kerngröße etwa 0,01–0,4 µm ist; und einer elastomeren Schale aus einem Copolymer eines Fluormonomers mit wenigstens einem anderen Comonomer; wobei das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale zwischen etwa 95:5 bis 5:95 ist und die Partikelgröße etwa 0,05–1 µm.

[0006] In der EP 708 797 werden fluorelastomere Zusammensetzungen beschrieben, die aus einem Fluorelastomer und einem semikristallinen, fluorierten Füllmittel in Form eines Mikropulvers gebildet sind, das dadurch erhalten wird, dass Verbindungen ausgehärtet werden, die keine Metallarten enthält. Besagte Zusammensetzungen ergeben eine geringe Abgabe von Metallarten unter Bedingungen, bei denen eine hohe Reinheit erforderlich ist, aber sie zeigen schwache mechanische Eigenschaften. Versuche, die von der Anmelderin durchgeführt wurden (siehe Vergleichsbeispiele), haben gezeigt, daß die Oberfläche der hergestellten Artikel, die aus besagten Fluorelastomeren Zusammensetzungen erhalten wurden, Rauigkeit aufwiesen. Es ist wohl bekannt, daß bei der Herstellung von O-Ringen, einer typischen Anwendung von Fluorelastomeren, die Oberflächen eine geringe Rauigkeit aufweisen müssen, um gute Dichteigenschaften zu erhalten. Das semikristalline, fluorierte Füllmittel basiert auf PTFE oder PTFE, das mit einem Comonomer modifiziert ist und durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation erhalten wird. Das PTFE mit hohem Molekulargewicht wird, wie oben ausgeführt, einer Bestrahlung ausgesetzt um das Molekulargewicht zu reduzieren. Dies macht das Vermahlen des PTFE, das durch einen Suspensionsprozess hergestellt wurde, einfacher; Es eliminiert die Fibrillation und reduziert die PTFE-Zusammenballung, die durch den Emulsionsprozess auftritt.

[0007] Es entstand das Bedürfnis ein Fluorelastomer zur Verfügung zu stellen, das ein semikristallines, fluoriertes Füllmittel enthält, das im Vergleich zu denen des Standes der Technik verbesserte Eigenschaften hat und insbesondere die Kombination folgender Eigenschaften:

- verbesserte mechanische Eigenschaften
- gute elastische Retentionseigenschaften (geringere Druckverformung – sehr gute Dichtung)
- sehr gute Oberflächenerscheinung ohne Rauigkeit

[0008] Die Anmelderin hat unerwarteterweise und überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, die Kombination der oben aufgeführten Eigenschaften zu erhalten, durch Einbeziehen von PTFE-Partikeln oder deren Copolymeren in die fluorelastomere Matrix, die wohl definierte, nachstehend angegebene Abmessungen haben.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Fluorpolymere enthaltend eine fluorelastomere Matrix, in welche Teilchen eines halbkristallinen Fluorpolymerlatex eingeschlossen sind, der Iod und/oder Brom enthält und aus Tetrafluorethylen (TFE)-Homopolymeren oder TFE-Copolymeren gebildet ist, mit einem oder mehreren Monomeren, die wenigstens eine Ethylen-artige Ungesättigte in Mengen enthalten, die zwischen 0,01 und 10 mol-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 mol-% liegen, wobei die mittlere Teilchengröße des halbkristallinen Fluorpolymerlatex zwischen 10 und 100 nm vorzugsweise zwischen 10 und 60 nm ist. Auch semikristalline Fluorpolymere, bei denen die Latex-Partikelgröße die oben aufgeführten Werte für wenigstens 60 Gew.-%, vorzugsweise 70 Gew.-% des halbkristallinen Fluorpolymerlatex hat, können verwendet werden.

[0010] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung sind durch Mischen des halbkristallinen Fluorpolymerlatex, der Iod und/oder Brom enthält, mit dem fluorelastomeren Latex und anschließender Koagulation herstellbar. Alternativ können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im gleichen Reaktor in zwei aufeinanderfolgenden Schritten polymerisiert werden: in einem ersten Schritt wird das semikristalline, Iod enthaltende Fluorpolymer mit den aufgeführten nanometrischen Abmessungen polymerisiert und in einem zweiten Schritt wird das Fluorelastomer polymerisiert.

[0011] Durch das Arbeiten auf diese Weise sollte das Fluorelastomer die semikristallinen Fluorpolymerlatex-Partikel umschließen, wodurch eine sehr gute Dispersion der letzteren in dem Fluorelastomer ermöglicht wird.

[0012] Die Menge an halbkristallinen Fluorpolymer innerhalb der fluorelastomeren Matrix ist im Bereich von 2–40 Gew.-%, vorzugsweise 5–30 Gew.-%, weiter bevorzugt 10–20 Gew.-% der gesamten Polymermischung.

[0013] Die semikristallinen Fluorpolymerteilchen, welche die oben aufgeführten Abmessungen haben, sind zum Beispiel durch einen Polymerisationsprozess von Perfluorpolyoxyalkylenen in wässriger Mikroemulsion herstellbar, wie zum Beispiel in der Europäischen Patentanmeldung EP 99112083.3 auf den Namen der Anmelderin, die hier durch Bezugnahme eingefügt wird, beschrieben. Die Verfahren der Mikroemulsionspolymerisation können auch verwendet werden, wobei die ölige Phase aus polymerisierbaren, ungesättigten Monomeren gebildet wird, wie es in der US 5 523 346 und 5 616 648 beschrieben ist.

[0014] Die semikristallinen Fluorpolymere der vorliegenden Erfindung enthalten an den Enden der Makromoleküle und/oder in der Kette Iod- und/oder Bromatome. Die Einführung der besagten Iod- und/oder Bromatome kann durch Zugabe von bromierten und/oder iodierten Comonomeren in die Reaktionsmischung erfolgen, wie es beispielsweise in der US 4 035 565, US 4 694 045, US 4 745 165, US 4 564 662 und EP 199 138 beschrieben ist, in solchen Mengen, bei denen der Gehalt des Comonomers im Endprodukt im allgemeinen im Bereich von 0,05–2 mol-% pro 100 mol der anderen Basismonomereinheiten liegt.

[0015] Alternativ oder auch in Verbindung mit diesen Comonomeren ist es möglich Iod und/oder Brom-Endatome durch Zugabe von iodierten und/oder bromierten Kettentransfermitteln (siehe beispielsweise US 4 243 770 und US 4 943 622, US 5 173 553) in die Reaktionsmischung in Mengen einzuführen, durch welche der Iodgehalt in Gewicht in dem semikristallinen Fluorpolymer im Bereich von 0,01%, vorzugsweise 0,05–1 Gew.-% ist.

[0016] Die bromierten und iodierten Verbindungen sind diejenigen, die nachstehend bei der Präparation des Fluorelastomers erwähnt sind.

[0017] Die Fluorelastomere können durch Copolymerisation des Monomers in wässriger Lösung nach gut bekannten Verfahren aus dem Stand der Technik in Gegenwart von Radikalinitiatoren (zum Beispiel Alkali- oder Ammoniumpersulfate) hergestellt werden, optional in Kombination mit Eisen-, Kupfer- oder Silbersalzen, oder anderen leicht oxidierbaren Metallen. In dem Reaktionsmedium sind gewöhnlich auch Tenside unterschiedlicher Art, unter denen die fluorierten Tenside besonders bevorzugt sind, vorhanden.

[0018] Alternativ können die Fluorelastomere nach gut bekannten Techniken in einem Stück oder in Suspension in einer organischen Flüssigkeit hergestellt werden, in der ein geeigneter Radikalinitiator vorliegt.

[0019] Die Polymerisationsreaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 25°–150°C unter einem Druck von bis zu 10 MPa durchgeführt.

[0020] Die Fluorelastomere werden vorzugsweise in einer Mikroemulsion von Perfluorpolyoxyalkylenen nach der US 4 789 und US 4 864 006 hergestellt.

[0021] Die Anmelderin hat herausgefunden, daß es wesentlich ist, daß der Latex des semikristallinen Fluorpolymerfüllmittel die aufgeführten nanometrischen Abmessungen aufweist um die Ergebnisse der vorliegenden Erfindung zu erreichen, während die Abmessungen des Latex des Fluorelastomers nicht kritisch ist.

[0022] Wenn das semikristalline, fluorierte Füllmittel auf modifizierten PTFE basiert können für seine Herstellung Comonomere verwendet werden, die eine ethylenische Ungesättigte, sowohl von hydrierter, als auch fluorierte Art verwendet werden. Unter diesen hydrierten können Ethylen-, Propylen-, Acrylmonomere, zum Beispiel Methylmethacrylat, (Meth)acrylsäure, Butylacrylat, Hydroxyethylhexylacrylat, Styrenmonomere aufgeführt werden.

[0023] Unter den fluorierten Comonomeren können wir erwähnen:

- Perfluorolefine C_3-C_8 , wie Hexafluorpropen (HFP), Hexafluorisobuten;
- Hydrierte Fluorolefine C_2-C_8 , wie Vinylfluorid (VF), Vinylidenfluorid (VDF), Trifluorethylen, Perfluoralkylethylen $CH_2=CH-R_f$, wobei R_f ein Perfluoralkyl C_1-C_6 ist;
- Chlor- und/oder Brom- und/oder Iodfluorolefine C_2-C_8 , wie Chlortrifluorethylen (CTFE);
- (Per)fluoralkylvinylether (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, wobei R_f ein (Per)fluoralkyl C_1-C_6 , z.B. CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ist;
- Perfluoroxalkylvinylether $CF_2=CFOX$, wobei X ein Alkyl C_1-C_{12} , oder ein Oxyalkyl C_1-C_{12} , oder ein (Per)fluoroxalkyl C_1-C_{12} ist, das eine oder mehrere Ethergruppen hat, zum Beispiel Perfluor-2-propoxypropyl; Fluordioxole, vorzugsweise Perfluordioxole.

[0024] PAVE sind die bevorzugten Comonomere, insbesondere Perfluormethyl-, ethyl-, propylvinylether und Fluordioxole, vorzugsweise Perfluordioxole.

[0025] Die Fluorelastomere, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, gehören zu den folgenden Klassen:

(1) VDF-basierte Copolymere, wobei VDF mit wenigstens einem Comonomer copolymerisiert ist, das aus den folgenden ausgewählt ist: Perfluorolefine C_2-C_8 , wie Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropen (HFP); Chlor- und/oder Brom- und/oder Iodfluorolefine C_2-C_8 , wie Chlortrifluorethylen (CTFE) und Bromtrifluorethylen; (Per)fluoralkylvinylether (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, wobei R_f ein (Per)fluoralkyl C_1-C_6 ist, zum Beispiel Trifluormethyl, Bromdifluormethyl, Pentafluorpropyl; Perfluoroxalkylvinylether $CF_2=CFOX$, wobei X ein Perfluoroxalkyl C_1-C_{12} ist, das eine oder mehrere Ethergruppen hat, zum Beispiel Perfluor-2-Propoxypropyl; Nicht-fluorierte Olefine (OL) C_2-C_8 , zum Beispiel Ethylen und Propylen;

(2) TFE-basierte Copolymere, wobei TFE copolymerisiert ist mit wenigstens einem Comonomer, das aus den folgenden ausgewählt ist:

(Per)fluoralkylvinylether (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, wobei R_f wie oben definiert ist;

Perfluoroxalkylvinylether $CF_2=CFOX$, wobei X wie oben definiert ist;

Fluorolefine C_2-C_8 , die Wasserstoff- und/oder Chlor- und/oder Brom- und/oder Iodatome enthalten;

Nicht-fluorierte Olefine (OI) C_2-C_8 ; Perfluorvinylether, die Cyanogruppen enthalten, wie in der US 4 281 092, US 5 447 993, US 5 789 489 beschrieben.

[0026] Vorzugsweise enthalten die Fluorelastomere perfluorierte Monomere und vorzugsweise ist die Basisstruktur dieser Fluorelastomere ausgewählt aus den Copolymeren von Klasse (2), wobei TFE mit einem oder mehreren perfluorierten, oben aufgeführten Comonomeren polymerisiert wird.

[0027] Innerhalb der oben definierten Klassen, sind bevorzugte Zusammensetzungen in Mol der Monomere, die die fluorelastomere Basisstruktur bilden, die folgenden:

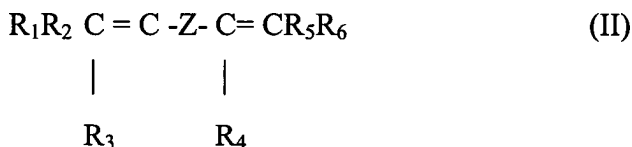
- (a) Vinylidenfluorid (VDF) 45–85%, Hexafluorpropen (HFP) 15–45%, Tetrafluorethylen (TFE) 0–30%;
- (b) Vinylidenfluorid (VDF) 50–80%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 5–50%, Tetrafluorethylen (TFE) 0–20%;
- (c) Vinylidenfluorid (VDF) 20–30%, Nicht-fluorierte Olefine (OI) C_2-C_8 10–30%, Hexafluorpropen (HFP) und/oder Perfluoralkylvinylether (PAVE) 18–27%, Tetrafluorethylen (TFE) 10–30%;
- (d) Tetrafluorethylen (TFE) 50–80%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 20–50%;

- (e) Tetrafluorethylen (TFE) 45–65%, Nicht-fluorierte Olefine (OI) C_2-C_8 20–55%, Vinylidenfluorid 0–30%;
 (f) Tetrafluorethylen (TFE) 32–60 mol-%, Nichtfluorierte Olefine (OI) C_2-C_8 10–40%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 20–40%;
 (g) Tetrafluorethylen (TFE) 33–75%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 15–45%, Vinylidenfluorid (VDF) 5–30%.

[0028] Insbesondere werden diese spezifischen Zusammensetzungen bevorzugt:

- (d) TFE 50–80%, PAVE 20–50%;
- (g) TFE 33–75%, PAVE 15–45%, VDF 5–30%.

[0029] Optional enthalten die Fluorelastomere auch Monomereinheiten, die von einem Bisolefin abgeleitet sind, das folgende allgemeine Formel aufweist:



wobei:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$, gleich oder unterschiedlich zueinander sind, H oder Alkyle C_1-C_5 ;

Z ist ein lineares oder verzweigtes Alkylen- oder Cykloalkylen- C_1-C_{18} -Radikal, das optional Sauerstoff-Atome enthält, und vorzugsweise wenigstens teilweise fluoriert ist oder ein (Per)fluorpolyoxyalkylenradikal, wie in der EP 661 304 im Namen der Anmelderin beschrieben.

[0030] Die Einheitenmenge in der Kette, die von besagten Bisolefinen abgeleitet sind, ist im allgemeinen im Bereich von 0,01–1,0 pro Mol, vorzugsweise 0,03–0,5 pro Mol und noch weiter bevorzugt 0,05–0,2% pro Mol je 100 Mol der anderen oben aufgeführten Monomereinheiten, die die fluorelastomere Basisstruktur bilden.

[0031] Die erfindungsgemäßen Fluorpolymere können auf peroxidischem Weg ausgehärtet werden, wofür sie vorzugsweise entlang der Kette und/oder an den Endpositionen der Makromoleküle Iod und/oder Bromatome enthalten. Die Einführung von besagten Iod und/oder Bromatomen kann durch Zugabe von bromierten und/oder iodierten Aushärte-Comonomeren zu der Reaktionsmischung erreicht werden, wie etwa Brom- und/oder Iodolefine, die zwischen 2 und 10 Kohlenstoffatome aufweisen (wie zum Beispiel in der US 4 035 565 und US 4 694 045 beschrieben) oder Iod und/oder Bromfluoralkylvinylether (wie in der US 4 745 165, US 4 564 662 und EP 199 138 beschrieben) in solchen Mengen, daß der Gehalt der Aushärtestelle-Comonomeren im Endprodukt im allgemeinen im Bereich von 0,05–2 mol pro 100 mol der anderen Basismonomereinheiten beträgt.

[0032] Andere verwendbare iodierte Verbindungen sind die Triiodierten, die von Triazinen abgeleitet werden, wie dies beschrieben ist in der Europäischen Patentanmeldung EP 860 436 und der Europäischen Patentanmeldung EP 99114823.0.

[0033] Alternativ oder auch in Verbindung mit den Aushärtestellen-Comonomeren ist es möglich Iod und/oder Bromdatome durch Zugabe von iodierten und oder bromierten Kettentransfermitteln zu der Reaktionsmischung einzuführen, wie zum Beispiel die Verbindungen der Formel $R_t(I)_x(Br)_y$, wobei R_t ein (Per)Fluoralkyl oder ein (Per)fluorchloralkyl ist, das zwischen 1 und 8 Kohlenstoff aufweist, während x und y ganze Zahlen zwischen 0 und 2 sind, mit $1 \leq x + y \leq 2$ (siehe zum Beispiel US 4 243 770 und US 4 943 622). Es ist auch möglich als Kettentransfermittel Alkali- oder Erdalkalimetalliodide und/oder -bromide nach der US 5 173 553 zu verwenden.

[0034] In Verbindung mit den Kettentransfermitteln, die Iod und/oder Brom enthalten können auch andere Kettentransfermittel verwendet werden, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, wie Ethylacetat, Diethylmalonat, etc.

[0035] Das Aushärten auf dem peroxidischen Weg wird nach bekannten Verfahren durchgeführt durch Zugabe von geeigneten Peroxiden, die in der Lage sind, Radikale durch thermischen Zerfall zu bilden. Unter den am meisten verwendeten können wir erwähnen: Dialkylperoxide, wie zum Beispiel Di-Terbutylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-Di(terbutylperoxy)hexan; Dicumylperoxid; Dibenzoylperoxid; Diterbutylperbenzoat; Di[1,3-dimethyl-3(terbutyl-peroxy)butyl]carbonat. Andere peroxidische Systeme werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 136 596 und EP 410 351 beschrieben.

[0036] Zu der Verbindung (aushärtbare Mischung) werden dann andere Produkte hinzugefügt, wie etwa:

(a) Aushärtehilfen, in Mengen im allgemeinen im Bereich zwischen 0,5–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–7 Gew.-% bezogen auf das Polymer; darunter werden Triallylcyanurat; Triallylisocyanurat (TAIC); Tris(diallylamin)-s-Triazin; Triallylphosphit; N,N-Diallylacrylamid; N,N,N',N'-Tetraallylmalonamid; Trivinylisocyanurat; 2,4,6-Trivinylmethyltrisiloxan, etc. gewöhnlich verwendet; TAIC ist besonders bevorzugt; andere bevorzugte Vernetzungsmittel sind Bis-Olefine, die in der europäischen Patentanmeldung EP 769 520 beschrieben sind. Andere Vernetzungsmittel, die verwendet werden können sind die Triazine, die in der europäischen Patentanmeldung EP 860 436 und in dem Patent WO97/05122 beschrieben sind.

(b) optional eine Metallverbindung in Mengen im Bereich von 1–5 Gew.-%, vorzugsweise 2–10 Gew.-% bezogen auf das Polymer, ausgewählt aus Oxiden oder Hydroxiden oder divalenten Metallen, wie zum Beispiel Mg, Zn, Ca oder Pb, optional gebunden an ein schwach saures Salz, wie zum Beispiel Stearate, Benzozate, Carbonate, Oxalate oder Phosphite von Ba, Na, K, Pb, Ca;

(c) optional Säureakzeptoren von nicht-metalloxidischer Art, wie 1,8-Bisdimethylaminonaphtalen, Octadecylamin etc., wie in der EP 708 797 beschrieben.

(d) andere herkömmliche Zusätze, wie Verdickungsfüllmittel, Pigmente, Antioxidantien, Stabilisatoren und dergleichen.

[0037] Wenn die Fluorelastomere Matrix Cyanogruppen enthält wird das Aushärten des Fluorpolymers nach der vorliegenden Erfindung durchgeführt, indem als Vernetzungsmittel Zinnorganische Verbindungen oder Di-Aromatische Aminverbindungen verwendet werden, wie in der US 4 394 489, US 5 767 204, US 5 789 509 beschrieben. Diese Art von Aushärten kann verbunden werden mit einem Aushärten der peroxidischen Art, wenn die fluorelastomere Matrix Iod und/oder Bromatome vorzugsweise Endatome enthält, wie in der US 5447 993 beschrieben.

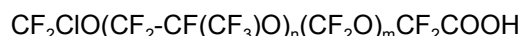
[0038] Die vorliegende Erfindung wird nun besser veranschaulicht durch die folgenden Beispiele, die lediglich zu Anschauungszwecken, aber nicht zum Zweck der Begrenzung des Schutzbereichs der Erfindung selbst dienen.

BEISPIEL 1

a) Herstellung des semikristallinen Fluorpolymers

[0039] In einem 10 l Autoclav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, der bei 545 U/min arbeitet werden nach Evakuierung 6,5 l entsalztes Wasser und 260 ml einer Perfluoropolyoxyalkylen-Mikroemulsion eingefügt: die letztere wurde zuvor erhalten durch Mischen:

– 56,4 ml eines Perfluoropolyoxyalkylen, das eine saure Endgruppe hat mit der Formel:

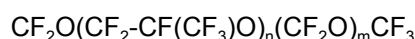


wobei $n/m = 10$, das ein mittleres Molekulargewicht von 600 hat;

– 56,4 ml einer 30 vol.-%-igen, wässrigen NH_4OH -Lösung;

– 112,8 ml entsalztes Wasser;

– 34,4 ml Galden® D02 der Formel:



wobei $n/m = 20$, das ein mittleres Molekulargewicht von 450 hat.

[0040] Der Autoclav wurde dann auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer gehalten. 0,48 bar C_2H_6 wurden dem Autoclav zugefügt und der Druck wurde auf 25 bar erhöht und während der gesamten Polymerisation mit TFE gehalten.

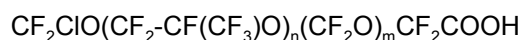
[0041] 1,3 g Ammoniumpersulphat (APS) wurden als Initiatormittel und bei 66% der Monomerkonversion 3 g iodiertes Transfermittel $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$ in den Autoclav eingeführt.

[0042] Nach 27 Minuten Reaktion wurde der Autoclav gekühlt und der Latex entladen. Die Latexeigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

b) Herstellung des Fluorelastomers

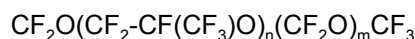
[0043] In einem 10 l Autoclav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, der bei 545 U/min arbeitet werden nach Evakuierung 6,5 l entsalztes Wasser und 67 ml einer Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion eingefügt: die letztere wurde zuvor erhalten durch Mischen:

- 14,5 ml eines Perfluorpolyoxyalkylen, das eine saure Endgruppe hat mit der Formel:



wobei $n/m = 10$, das ein mittleres Molekulargewicht von 600 hat;

- 14,5 ml einer 30 vol.-%-igen, wässrigen NH_4OH -Lösung;
- 29 ml entsalztes Wasser;
- 9 ml Galden® D02 der Formel:



wobei $n/m = 20$, das ein mittleres Molekulargewicht von 450 hat.

[0044] Der Autoclav wurde dann auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer gehalten. Die folgende Mischung aus Monomeren wurde dann hinzugefügt:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 60 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 40 mol-%

wodurch der Druck auf 25 bar erhöht wurde.

- 0,32 g Ammoniumpersulfat (APS) als Initiatormittel;
- 26 g 1,6-Diodperfluorhexan ($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$) als Kettentransfermittel;
- 5 g Bis-Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$; die Zugabe wurde durchgeführt in 20 Portionen von denen jede 0,25 g betrug, wobei am Anfang der Polymerisation begonnen wurde und für jede 5% Steigerung der Monomerkonversion in den Autoclav eingeführt wurden.

[0045] Der Druck von 25 bar wurde während der gesamten Dauer der Polymerisation konstant gehalten, indem eine Mischung hinzugefügt wurde, die gebildet war aus:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 40 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 60 mol-%

[0046] Nach 137 Minuten Reaktion wurde der Autoclav gekühlt und der Latex entladen. Die Latexeigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

c) Mischen der Latexe – Herstellung des endgültigen Polymers

[0047] 595 ml des Latex, der in Beispiel 1a erhalten wurde, wird mit 1518 ml des Latex aus Beispiel 1b gemischt. Nach dem Mischen wird der Latex mit Aluminiumsulfatlösung (6 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ für jeden Liter Latex) coaguliert und bei 80°C in einem Luftströmungs-Ofen über 10 Stunden getrocknet. Es werden 500 g Polymer erhalten, das wie in Tabelle 2 dargestellt gekennzeichnet ist.

BEISPIEL 1D (Vergleich)

[0048] 425 g Fluorelastomer, das in Beispiel 1b erhalten wurde, wurden mechanisch mit 75 g PTFE MP von Du Pont in einem offenen Mischer mit Walzen, der auf 60°C erwärmt ist, gemischt. Während des Mischprozesses wird das Perfluorelastomer eingeführt zuerst mit den vollständig geschlossenen Walzen und gemischt bis ein kontinuierlicher Polymerfilm erhalten wird. Das PTFE-Pulver wurde dann hinzugefügt, bis eine gleichförmige Mischung erhalten wurde. Die erhaltene Mischung ist gekennzeichnet, wie es in Tabelle 2 wiedergegeben ist.

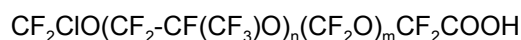
BEISPIEL 2

[0049] Das Polymer, das in Beispiel 1c erhalten wurde, wurde mit Bis-Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ vernetzt, statt mit Triallylisocyanurat (TAIC). Die Eigenschaften der Verbindung sind in Tabelle 2 wiedergegeben zusammen mit den Eigenschaften der thermischen Widerstandsfähigkeit bei 290°C, was die Eigenschaften der Widerstandsfähigkeit bei hohen Temperaturen bestätigt, die durch die Verwendung von Bis-Olefin als Vernetzungsmittel bei peroxidischem Aushärten erhalten werden.

BEISPIEL 3

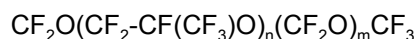
[0050] In einem 10 l Autoclav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, der bei 545 U/min arbeitet werden nach Evakuierung 6,5 l entsalztes Wasser und 260 ml einer Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion eingefügt: die letztere wurde zuvor erhalten durch Mischen:

- 56,3 ml eines Perfluorpolyoxyalkylen, das eine saure Endgruppe hat mit der Formel:



wobei $n/m = 10$, das ein mittleres Molekulargewicht von 600 hat;

- 56,3 ml einer 30 vol.-%-igen, wässrigen NH_4OH -Lösung;
- 112,7 ml entsalztes Wasser;
- 34,7 ml Galden® D02 der Formel:



wobei $n/m = 20$, das ein mittleres Molekulargewicht von 450 hat.

[0051] Der Autoclav wurde dann auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer gehalten. 0,48 bar Ethan wurden dem Autoclav zugefügt und der Druck wurde auf 25 bar erhöht und während der gesamten Polymerisation gehalten, indem TFE hinzugefügt wurde.

[0052] 1,3 g Ammoniumpersulphat (APS) wurden als Initiatormittel und bei 66% der Monomerkonversion 3 g $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$ als Transfermittel in den Autoclav eingeführt. Nach 30 Minuten Reaktion wurde der Autoclav gekühlt, entgast und entladen. Die Latexeigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Nachfolgend wurden 5059,5 ml (entsprechend 637,5 g Polymer) des Latex wieder in den 10-Liter-Reaktor eingefügt, dem 1440 ml entsalztes Wasser hinzugefügt werden. Der Autoclav wird dann auf 90°C erwärmt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, um alle verbleibenden Reste des Initiatormittels zu zersetzen. Nachfolgend wird die Temperatur auf 80°C erhöht und während der gesamten Dauer der Polymerisation konstant gehalten. Die folgende Mischung aus Monomeren wurde dann hinzugefügt:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 60 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 40 mol-%

wodurch der Druck auf 25 bar erhöht wurde.

- 0,32 g Ammoniumpersulfat (APS) als Initiatormittel;
- 22,3 g 1,6-Diodperfluorhexan ($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$) als Kettentransfermittel;
- 4,28 g Bis-Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{-CH}=\text{CH}_2$; die Zugabe wurde durchgeführt in 20 Portionen von denen jede 0,214 g betrug, wobei am Anfang der Polymerisation begonnen wurde und für jede 5% Steigerung der Monomerkonversion in den Autoclav eingeführt wurden.

[0053] Der Druck von 25 bar wurde während der gesamten Dauer der Polymerisation konstant gehalten, indem eine Mischung hinzugefügt wurde, die gebildet war aus:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 40 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 60 mol-%

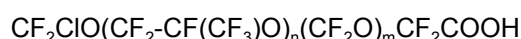
[0054] Nach 230 Minuten Reaktion entsprechend 2550 g Elastomer wurde der Autoclav gekühlt und der Latex entladen. Der Latex wird mit Aluminiumsulfatlösung (6 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ für jeden Liter Latex) coaguliert und bei 80°C in einem Luftströmungssofen über 10 Stunden getrocknet. Das erhaltene Polymer ist gekennzeichnet wie in Tabelle 2 dargestellt.

BEISPIEL 4

a) Herstellung des semikristallinen Fluorpolymers

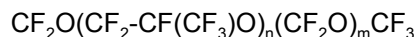
[0055] In einem 10 l Autoclav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, der bei 545 U/min arbeitet werden nach Evakuierung 6,5 l entsalztes Wasser und 65,1 ml einer Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion eingefügt: die letztere wurde zuvor erhalten durch Mischen:

- 14,1 ml eines Perfluorpolyoxyalkylen, das eine saure Endgruppe hat mit der Formel:



wobei $n/m = 10$, das ein mittleres Molekulargewicht von 600 hat;

- 14,1 ml einer 30 vol.-%-igen, wässrigen NH_4OH -Lösung;
- 28,2 ml entsalztes Wasser;
- 8,7 ml Galden® D02 der Formel:



wobei $n/m = 20$, das ein mittleres Molekulargewicht von 450 hat.

[0056] Der Autoclav wurde dann auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer gehalten. Der Autoclav wurde auf einen Druck von 0,56 bar mit einer Monomermischung gebracht, welche aus 10 mol-% Perfluormethylvinylether (PMVE) und 90 mol-% Tetrafluorethylen (TFE) besteht.

[0057] 1,3 g Ammoniumpersulphat (APS) wurden als Initiator in den Autoclav eingeführt. Während der Reaktion wurde der Druck auf 25 bar gehalten, indem kontinuierlich die folgende Monomermischung zugegeben wurde: 3,5 mol-% PMVE und 96,5 mol-% TFE.

[0058] Nach 60 Minuten Reaktion wurde der Autoclav gekühlt. Nachfolgend wird der Latex auf 95°C für 45 Minuten erwärmt um die APS-Reste zu eliminieren. Dann wurde die Temperatur wieder auf 80°C abgesenkt und für die gesamte Dauer der Polymerisation konstant gehalten. Die folgende Mischung aus Monomeren wurde dann hinzugefügt:

TFE 90 mol-%

MVE 10 mol-%

wodurch der Druck auf 25 bar erhöht wurde. In dem Autoclav wurden hinzugefügt

- 1,3 g APS
- 0,27 g $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$

[0059] Der Druck von 25 bar wurde während der gesamten Dauer der Polymerisation konstant gehalten, indem eine Mischung hinzugefügt wurde, die gebildet war aus:

TFE 96,5 mol-%

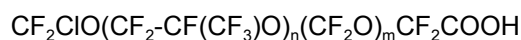
MVE 3,5 mol-%

[0060] Nach 5 Minuten Reaktion entsprechend 250 g Polymer wurde der Autoclav gekühlt und der Latex entladen. Die Eigenschaften des Latex sind in Tabelle 3 angegeben.

b) Herstellung des Fluorelastomers

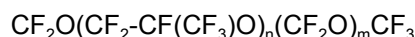
[0061] In einem 22 l Autoclav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, der bei 460 U/min arbeitet werden nach Evakuierung 15 l entsalztes Wasser und 154,5 ml einer Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion eingefügt: die letztere wurde zuvor erhalten durch Mischen:

- 33,46 ml eines Perfluorpolyoxyalkylen, das eine saure Endgruppe hat mit der Formel:



wobei $n/m = 10$, das ein mittleres Molekulargewicht von 600 hat;

- 33,46 ml einer 30 vol.-%-igen, wässrigen NH_4OH -Lösung;
- 66,93 ml entsalztes Wasser;
- 20,65 ml Galden® D02 der Formel:



wobei $n/m = 20$, das ein mittleres Molekulargewicht von 450 hat.

[0062] Der Autoclav wurde dann auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer gehalten. Die folgende Mischung aus Monomeren wurde dann hinzugefügt:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 60 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 40 mol-%

wodurch der Druck auf 25 bar erhöht wurde.

- 0,75 g Ammoniumpersulfat (APS) als Initiator;
- 69,24 g 1,6-Diodperfluorhexan ($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$) als Kettentransfermittel;

– 11,09 g Bis-Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$; die Zugabe wurde durchgeführt in 20 Portionen von denen jede 0,554 g betrug, wobei am Anfang der Polymerisation begonnen wurde und für jede 5% Steigerung der Monomerkonversion in den Autoclav eingeführt wurden.

[0063] Der Druck von 25 bar wurde während der gesamten Dauer der Polymerisation konstant gehalten, indem eine Mischung hinzugefügt wurde, die gebildet war aus:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 40 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 60 mol-%

[0064] Nach 110 Minuten Reaktion wurde der Autoclav gekühlt und der Latex entladen. Die Latexeigenschaften sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

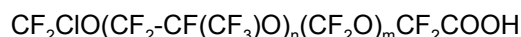
c) Mischen der Latexe – Herstellung des endgültigen Polymers

[0065] 382,6 ml des Latex, der in Beispiel 4a erhalten wurde, wird mit 1187 ml des Latex aus Beispiel 4b gemischt. Nach dem Mischen wird der Latex mit Aluminiumsulfatlösung (6 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ für jeden Liter Latex) coaguliert und bei 80°C in einem Luftströmungs-Ofen über 10 Stunden getrocknet. Es werden 500 g Polymer erhalten, das wie in Tabelle 4 dargestellt gekennzeichnet ist.

BEISPIEL 5

[0066] In einem 10 l Autoclav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, der bei 545 U/min arbeitet, werden nach Evakuierung 6,5 l entsalztes Wasser und 260 ml einer Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion eingefügt: die letztere wurde zuvor erhalten durch Mischen:

– 56,4 ml eines Perfluorpolyoxyalkylen, das eine saure Endgruppe hat mit der Formel:

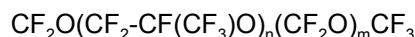


wobei $n/m = 10$, das ein mittleres Molekulargewicht von 600 hat;

– 56,4 ml einer 30 vol.-%-igen, wässrigen NH_4OH -Lösung;

– 112,8 ml entsalztes Wasser;

– 34,4 ml Galden® D02 der Formel:



wobei $n/m = 20$, das ein mittleres Molekulargewicht von 450 hat.

[0067] Der Autoclav wurde dann auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer gehalten. Der Autoclav wurde mit Ethan auf einen Druck von 0,56 bar gebracht und dann auf einen Druck von 25 bar mit einer Monomermischung, welche aus 10 mol-% Perfluormethylvinylether (PMVE) und 90 mol-% Tetrafluorethylen (TFE) besteht.

[0068] 1,3 g Ammoniumpersulphat (APS) wurden als Initiatormittel und bei 66% der Monomerkonversion 2,9 g $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$ als Kettentransfermittel in den Autoclav eingeführt.

[0069] Während der Reaktion wurde der Druck auf 25 bar gehalten, indem kontinuierlich die folgende Monomermischung zugegeben wurde: 3,5 mol-% PMVE und 96,5 mol-% TFE.

[0070] Nach 29 Minuten Reaktion wurde der Autoclav gekühlt, entgast und entladen. Die Eigenschaften des Latex sind in Tabelle 3 angegeben. Nachfolgend wurden 4941,8 ml (entsprechend 637,5 g Polymer) des Latex wieder in den 10-Liter-Reaktor eingefügt, dem 1558 ml entsalztes Wasser hinzugefügt werden. Der Autoclav wird dann auf 90°C erwärmt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, um alle verbleibenden Reste des Initiatormittels zu zersetzen. Nachfolgend wird die Temperatur auf 80°C gesenkt und während der gesamten Dauer der Polymerisation konstant gehalten. Die folgende Mischung aus Monomeren wurde dann hinzugefügt:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 60 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 40 mol-%

wodurch der Druck auf 25 bar erhöht wurde.

– 0,32 g Ammoniumpersulfat (APS) als Initiatormittel;

– 22,26 g 1,6-Diodperfluorhexan ($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$) als Kettentransfermittel;

– 4,28 g Bis-Olefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$; die Zugabe wurde durchgeführt in 20 Portionen von denen jede 0,214 g betrug, wobei am Anfang der Polymerisation begonnen wurde und für jede 5% Steigerung der Monomerkonversion in den Autoclav eingeführt wurden.

[0071] Der Druck von 25 bar wurde während der gesamten Dauer der Polymerisation konstant gehalten, indem eine Mischung hinzugefügt wurde, die gebildet war aus:

Perfluormethylvinylether (PMVE) 40 mol-%

Tetrafluorethylen (TFE) 60 mol-%

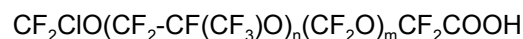
[0072] Nach 200 Minuten Reaktion entsprechend 2550 g Elastomer wurde der Autoclav gekühlt und der Latex entladen. Der Latex wird mit Aluminiumsulfatlösung (6 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ für jeden Liter Latex) coaguliert und bei 80°C in einem Luftströmungssofen über 10 Stunden getrocknet. Das erhaltene Polymer ist gekennzeichnet wie in Tabelle 4 dargestellt.

BEISPIEL 6

a) Herstellung des semikristallinen Fluorpolymers

[0073] In einem 10 l Autoclav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, der bei 545 U/min arbeitet werden nach Evakuierung 6,5 l entsalztes Wasser und 260 ml einer Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion eingefügt: die letztere wurde zuvor erhalten durch Mischen:

– 56,4 ml eines Perfluorpolyoxyalkylen, das eine saure Endgruppe hat mit der Formel:

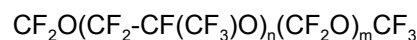


wobei $n/m = 10$, das ein mittleres Molekulargewicht von 600 hat;

– 56,4 ml einer 30 vol.-%-igen, wässrigen NH_4OH -Lösung;

– 112,8 ml entsalztes Wasser;

– 34,4 ml Galden® D02 der Formel:



wobei $n/m = 20$, das ein mittleres Molekulargewicht von 450 hat.

[0074] Der Autoclav wurde dann auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer gehalten. Der Autoclav wurde auf einen Druck von 0,56 bar mit Ethan gebracht, und dann auf einen Druck von 25 bar mit einer Monomermischung, die gebildet ist aus 10 mol-% Perfluormethylvinylether (PMVE) und 90 mol-% Tetrafluorethylen (TFE).

[0075] 1,3 g Ammoniumpersulphat (APS) wurden als Initiatormittel und bei 66% der Monomerkonversion 2,9 g $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$ als Kettentransfermittel in den Autoclav eingeführt.

[0076] Während der Reaktion wurde der Druck auf 25 bar gehalten, indem kontinuierlich die folgende Monomermischung zugegeben wurde: 3,5 mol-% PMVE und 96,5 mol-% TFE.

[0077] Nach 29 Minuten Reaktion wurde der Autoclav gekühlt und der Latex entladen. Die Eigenschaften des Latex sind in Tabelle 3 angegeben.

b) Herstellung des Fluorelastomers

[0078] Der Perfluorelastomer Latex wurde wie in Beispiel 4b erhalten. Die Latexeigenschaften sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

c) Mischen der Latexe – Herstellung des endgültigen Polymers

[0079] 581,4 ml des Latex, der in Beispiel 6a erhalten wurde, wird mit 1187 ml des Latex aus Beispiel 6b gemischt. Nach dem Mischen wird der Latex mit Aluminiumsulfatlösung (6 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ für jeden Liter Latex) coaguliert und bei 80°C in einem Luftströmungssofen über 10 Stunden getrocknet. Es werden 500 g Polymer erhalten, das wie in Tabelle 4 dargestellt gekennzeichnet ist.

Tabelle 1

	Latexkonzentration (g/l)	Partikeldurchmesser (nm)	MFI ⁽¹⁾ ASTM D 1238	Mooney (1+10) ^{121°C} ASTM D 1646
Beispiel 1a	126	13	29.8	-
Beispiel 1b	280	78	-	27
Beispiel 3	126	13	29.8	-

(1) MFI wurde bei 380°C mit 3 kg gemessen

Tabelle 2

BEISPIEL	Bsp. 1C	Bsp. 1D vergl.	Bsp. 2	Bsp.3
Gew.- % bezogen auf Plastomer ML (1+10) ^{121°C} (ASTM D 1646)	15 51	15 -	15 51	20 31
Rezeptur :				
Elastomer (phr)	100	100	100	100
TAIC “	1.5	1.5	-	1.5
BO ⁽²⁾ “	-	-	4	-
Luperco “	2	2	1.5	2
ZnO “	5	5	5	5
ODR (177°C, 12'Winkel 3°) (ASTM D2084-81):				
ML Lbf.in.	8	13	5	6
MH “	118	140	83	126
Ts2 sec	45	51	84	46
T'90 “	111	109	414	103
Formpressen bei 180°C für 10 min:				
Bahnoberfläche	glatt	rau	glatt	glatt
Mechanische Eigenschaften nach dem Aushärten bei 200°C für 1 Stunde (ASTM D 412 – 83) :				
M100 Mpa	4.3	6.3	3.2	5.3
C.R. “	19.2	18.7	19.9	18
A.R. %	184	174	234	178
ShA Härte Punkte	66	76	65	71
Thermische Widerstandsfähigkeit bei 209 °C nach 168 Stunden (ASTM D 573) :				
ΔM100 %			+ 22	
ΔC.R. “			+ 34	
ΔA.R. “			- 17	
ΔShA Härte Punkte			- 3	
Druckverformung auf O-Ring (ASTM D 395) :				
200°C für 70 Stunden (%)	35	zerbrochen	55	42

(2) Bisolefin der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$

Tabelle 3

	Latexkonzentration (g/l)	Partikeldurchmesser (nm)	MFI ⁽¹⁾ ASTM D 1238	Mooney (1+10) ^{121°C} ASTM D 1646
Beispiel 4a	196	66	57	-
Beispiel 4b	358	54	-	15
Beispiel 5	129	15	101	-
Beispiel 6a	129	15	101	-
Beispiel 6b	358	54	-	15

(1) MFI wurde bei 372°C mit 5 kg gemessen

Tabelle 4

BEISPIEL	Bsp. 4C	Bsp. 5	Bsp. 6C
Gew.- % bezogen auf Plastomer	15	20	15
ML (1+10) ^{121°C} (ASTM D 1646)	29	36	44
Rezeptur :			
Elastomer (phr)	100	100	100
TAIC “	1.5	1.5	1.5
Luperco “	2	2	2
ZnO “	5	5	5
ODR (177°C, 12' Winkel 3°) (ASTM D2084-81):			
ML Lbf.in.	8	9	14
MH “	135	117	135
Ts2 sec	51	54	52
T'90 “	109	100	114
Formpressen bei 180°C für 10 min:			
Bahnoberfläche	glatt	glatt	glatt
Mechanische Eigenschaften nach dem Aushärten bei 200°C für 1 Stunde (ASTM D 412 – 83) :			
M100 Mpa	8.3	6.3	8.9
C.R. “	20.1	20.3	19.6
A.R. %	171	184	164
ShA Härte Punkte	76	75	76
Druckverformung auf O-Ring (ASTM D 395) :			
200°C für 70 Stunden (%)	29	38	40
230°C für 70 Stunden (%)	54	-	-

Patentansprüche

1. Fluorpolymere enthaltend eine fluorelastomere Matrix, in welche Teilchen eines semikristallinen Fluorpolymerlatex eingeschlossen sind, der Iod und/oder Brom enthält und aus Tetrafluorethylen (TFE)-Homopolymeren oder TFE-Copolymeren gebildet ist, mit einem oder mehreren Monomeren, die wenigstens eine Ethylenartige Ungesättigte in Mengen enthalten, die zwischen 0,01 und 10 mol-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 mol-% liegen, wobei die mittlere Teilchengröße des semikristallinen Fluorpolymerlatex zwischen 10 und

100 nm für wenigstens 60 Gew.-% des semikristallinen Fluorpolymerlatex ist.

2. Fluorpolymere nach Anspruch 1, wobei die Latexteilchen-Größen des semikristallinen Fluorpolymers zwischen 10 und 60 nm liegen.

3. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–2, die durch Mischen des semikristallinen Fluorpolymerlatex mit dem fluorelastomeren Latex und anschließender Koagulation herstellbar sind.

4. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–2, die durch Polymerisation des semikristallinen Fluorpolymers in einem ersten Schritt und des Fluorelastomers in einem zweiten Schritt herstellbar sind.

5. Fluorpolymer nach einem der Ansprüche 1–4, wobei die Menge an semikristallinen Fluorpolymer innerhalb der fluorelastomeren Matrix im Bereich von 2–40 Gew.-% der gesamten Polymermischung ist.

6. Fluorpolymere nach Anspruch 5, wobei die Menge an semikristallinem Fluorpolymer innerhalb der fluorelastomeren Matrix im Bereich von 5–30 Gew.-% der gesamten Polymermischung ist.

7. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–6, wobei die semikristallinen Fluorpolymere an den enden der Makromoleküle und/oder in der Kette Iod- und/oder Bromatome enthalten.

8. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–7, wobei die Iod- und/oder Bromatome abgeleitet sind aus bromierten und/oder iodierten Comonomeren, die ausgewählt sind aus: Brom- und/oder Iodolefinen, die 2 bis 10 Kohlenstoffatome haben, Iod- und/oder Bromfluoralkylvinylether; wobei die Mengen besagter Comonomere im Bereich von 0,05–2 mol-% der anderen Basismonomereinheiten liegen.

9. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–8, wobei die Iod- und/oder Bromatome abgeleitet sind von iodierten und/oder bromierten Kettenüberträgerstoffen, die ausgewählt sind aus:

- Verbindungen der Formel $R_f(I)_x(Br)_y$, wobei R_f ein (Per)fluoralkyl oder ein (Per)fluorchloralkyl ist, das zwischen 1- bis 8 Kohlenstoffatome hat, während X und Y ganze Zahlen zwischen 0 und 2 sind, mit $1 \leq x + y \leq 2$;
- Alkali- oder Erdalkalimetalliodide und/oder -bromide;
- Triiodierte-Verbindungen, die von Triazinen abgeleitet sind;

wobei der Gewichtsanteil von Iod und/oder Brom in dem semikristallinen Fluorpolymer im Bereich von 0,01–5 Gew.-% liegt.

10. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–9, wobei das semikristalline Polymer auf PTFE basiert, das mit Comonomeren mit Ethylenungesättigten sowohl der hydrierten, als auch des fluorierten Art modifiziert ist.

11. Fluorpolymere nach Anspruch 10, wobei die hydrierten Comonomere ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen, Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Butylacrylat, Hydroxyethylhexylacrylat, Styren.

12. Fluorpolymere nach Anspruch 10, wobei die fluorierten Comonomere ausgewählt sind aus:

- Hydrierten Fluorolefinen C_2-C_8 , Trifluorethylen,
- (Per)fluoralkylvinylether (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, wobei R_f ein (Per)fluoralkyl C_1-C_6 ist;
- (Per)fluor-oxyalkylvinylether $CF_2=CFOX$, wobei X ist: ein Alkyl C_1-C_{12} , oder ein Oxyalkyl C_1-C_{12} , oder ein (Per)fluoroxoalkyl C_1-C_{12} , das eine oder mehrere Ethergruppen aufweist.

13. Fluorpolymere nach Anspruch 12, wobei die bevorzugten Comonomere Perfluormethyl-, Ethyl-, Propylvinylether und Perfluordioxole sind.

14. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–13, wobei das Fluorelastomer ausgewählt ist aus den folgenden Klassen:

(1) Vinylidenfluorid (VDF)-basierte Copolymere, wobei VDF mit wenigstens einem Comonomer copolymerisiert ist, das aus den folgenden ausgewählt ist:

Perfluorolefine C_2-C_8 ; Chlor- und/oder Brom- und/oder Iodfluorolefine C_2-C_8 , (Per)fluoralkylvinylether (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, wobei R_f ein (Per)fluoralkyl C_1-C_6 ist; Perfluoroxoalkylvinylether $CF_2=CFOX$, wobei X ein Perfluoroxoalkyl C_1-C_{12} ist, das eine oder mehrere Ethergruppen hat; Nicht-fluorierte Olefine (OL) C_2-C_8 ;

(2) Tetrafluorethylen (TFE)-basierte Copolymere, wobei TFE copolymerisiert ist mit wenigstens einem Comonomer, das aus den folgenden ausgewählt ist:

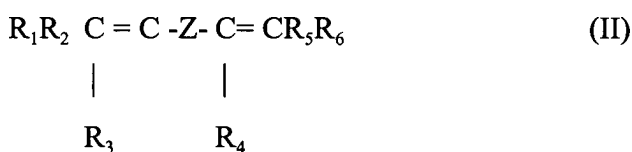
(Per)fluoralkylvinylether (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, wobei R_f wie oben definiert ist; Perfluoroxoalkylvinylether

$\text{CF}_2=\text{CFOX}$, wobei X wie oben definiert ist; Fluorolefine $\text{C}_2\text{-C}_8$, die Wasserstoff- und/oder Chlor- und/oder Brom- und/oder Iodatome enthalten; Nicht-fluorierte Olefine (OI) $\text{C}_2\text{-C}_8$; Perfluorvinylether, die Cyanogruppen enthalten.

15. Fluorpolymere nach Anspruch 14, wobei das Fluorelastomer ausgewählt ist aus den folgenden Zusammensetzungen, ausgedrückt in Mol:

- (a) Vinylidenfluorid (VDF) 45–85%, Hexafluorpropen (HFP) 15–45%, Tetrafluorethylen (TFE) 0–30%;
- (b) Vinylidenfluorid (VDF) 50–80%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 5–50%, Tetrafluorethylen (TFE) 0–20%;
- (c) Vinylidenfluorid (VDF) 20–30%, Nicht-fluorierte Olefine (OI) $\text{C}_2\text{-C}_8$ 10–30%, Hexafluorpropen (HFP) und/oder Perfluoralkylvinylether (PAVE) 18–27%, Tetrafluorethylen (TFE) 10–30%;
- (d) Tetrafluorethylen (TFE) 50–80%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 20–50%;
- (e) Tetrafluorethylen (TFE) 45–65%, Nicht-fluorierte Olefine (OI) $\text{C}_2\text{-C}_8$ 20–55%, Vinylidenfluorid 0–30%;
- (f) Tetrafluorethylen (TFE) 32–60 mol-%, Nichtfluorierte Olefine (OI) $\text{C}_2\text{-C}_8$ 10–40%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 20–40%;
- (g) Tetrafluorethylen (TFE) 33–75%, Perfluoralkylvinylether (PAVE) 15–45%, Vinylidenfluorid (VDF) 5–30%.

16. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–15, wobei das Fluoropolyelastomer auch monomere Einheiten enthält, die von eine Bis-olefin abgeleitet sind, das folgende allgemeine Formel hat:



wobei:

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$, gleich oder unterschiedlich zueinander sind, H oder Alkyle $\text{C}_1\text{-C}_5$;

Z ist ein lineares oder verzweigtes Alkylen- oder Cykloalkylen- $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Radikal, das optional Sauerstoff-Atome enthält, und vorzugsweise wenigstens teilweise fluoriert ist oder ein (Per)fluorpolyoxyalkylenradikal.

17. Fluorpolymere nach Anspruch 16, wobei die Einheitsmenge in der Kette, die von dem Bis-Olefin abgeleitet ist, im Bereich von 0,01–1 mol-% der übrigen monomeren Einheiten liegt, die die fluorelastomere Basisstruktur bilden.

18. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–17, wobei die Fluorelastomere auf peroxidischem Weg aushärten.

19. Fluorpolymere nach einem der Ansprüche 1–17, wobei die Fluorelastomere, wenn sie Cyanogruppen enthalten, mit Zinnorganischen Verbindungen und/oder Di-aromatischen Aminverbindungen aushärten.

20. Fluorpolymere nach Anspruch 19, wobei die Fluorelastomere mit Zinnorganischen Verbindungen und/oder Di-aromatischen Aminverbindungen aushärten und optional auf peroxidischem Weg, wenn in der Polymerkette Iod- und/oder Bromatome vorhanden sind.

21. Verwendung von Fluorpolymeren nach einem der Ansprüche 1–20 zur Herstellung von dichtend hergestellten Artikeln.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen