(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 09 058 B4** 2004.04.08

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 09 058.0**
(22) Anmeldetag: **02.03.1999**
(43) Offenlegungstag: **10.02.2000**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **08.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08L 27/18**
C08K 3/18, C08K 3/26, C08K 3/04, C08K 3/22, C08K 5/14

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
224564 07.08.1998 JP

(71) Patentinhaber:
Nippon Mektron, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(72) Erfinder:
Naraki, Akihiro, Kitaibaraki, Ibaraki, JP; Sato, Takashi, Kitaibaraki, Ibaraki, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
EP 09 37 717 A1

(54) Bezeichnung: **Vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung, gekennzeichnet durch:
(a) 100 Gewichtsteile eines Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymers, das ein Iod-Atom oder ein Brom-Atom enthält,
(b) 0,1 bis 10 Gewichtsteile eines organischen Peroxids,
(c) 0,1 bis 10 Gewichtsteile eines Co-Vernetzungsmittels und
(d) 3,5 bis 20 Gewichtsteile eines Hydrotalcits sowie durch einen Gehalt an Ruß oder Titanoxid

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzungen und insbesondere vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzungen, die einen hervorragenden Wert für den Druckverformungsrest zeigen und so ungiftig sind, daß sie selbst dann keine Umweltgefahr darstellen, wenn sie entsorgt werden.

[0002] Fluorkautschuke haben vor allen Dingen, verglichen mit anderen Kautschuken, eine hervorragende Wärmebeständigkeit und Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen. Sie werden daher als Materialien für O-Ringe, Dichtungen, Verpackungen und dergleichen in verschiedenen industriellen Anwendungsgebieten verwendet, einschließlich der Automobilindustrie.

[0003] Beispiele für Vulkanisationsverfahren von Fluorkautschuken schließen die Vulkanisation mit organischem Peroxid, die Polyhydroxy-Vulkanisation (Polyol-Vulkanisation) und die Polyamin-Vulkanisation ein.

[0004] In den letzten Jahren sind Fluorkautschuke wegen der Verbesserung des Vernetzungsgrades und der Verbesserung der Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen durch die Bildung einer chemisch stabilen C-C-Bindung an der Vernetzungsstelle fast immer verwendet worden, nachdem sie einer Vulkanisation mit organischem Peroxid unterzogen worden waren. Die Fluorkautschuke, die einer Vulkanisation mit organischem Peroxid unterzogen worden sind, sind jedoch im Hinblick auf den Wert für den Druckverformungsrest nicht immer befriedigend, wenn man sie mit Fluorkautschuken vergleicht, die einer Polyhydroxy-Vulkanisation unterzogen worden sind.

[0005] Die Fluorkautschuke werden im allgemeinen mit Säureakzeptoren vermischt, um saure Substanzen zu neutralisieren, die beim Vulkanisationsprozeß entstehen, und um Korrosion der Gegenstücke, die durch die Fluorkautschuk-Produkte hervorgerufen wird, zu verhindern. Beispiele für die Säureakzeptoren schließen Bleimonoxid (PbO, Bleiglätte), Zinkweiß (ZnO), Calciumhydroxid und Magnesiumoxid ein. Bei den Fluorkautschuken, die mit Bleioxid (PbO, Bleiglätte) vermischt sind, erwartet man, daß sie einen verbesserten Wert für den Druckverformungsrest, verbesserte Wärmealterungseigenschaften, verbesserte Dampfbeständigkeit und verbesserte Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen zeigen, die Entsorgung (z. B. durch Landverfüllung) solcher Kautschuke ist jedoch im Hinblick auf die Umweltproblematik in letzter Zeit schwierig geworden.

[0006] Wenn Zinkweiß (ZnO), Calciumhydroxid und Magnesiumoxid als die Säureakzeptoren anstelle von Bleimonoxid verwendet werden, sind die resultierenden vulkanisierten Fluorkautschuke im Hinblick auf den Wert für den Druckverformungsrest, Wärmealterungseigenschaften und Dampfbeständigkeit alle den vulkanisierten Fluorkautschuken unterlegen, die unter Verwendung von Bleimonoxid erhalten werden.

[0007] Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, die obengenannten Probleme zu lösen, und sie haben als ein Ergebnis festgestellt, daß wenn ein Fluorkautschuk mit Hydrotalcit vermischt wird, der resultierende Fluorkautschuk bemerkenswert verbessert im Hinblick auf den Wert für den Druckverformungsrest und andere Eigenschaften ist, selbst wenn der Fluorkautschuk einer Vulkanisation mit organischem Peroxid unterzogen wird.

[0008] Die Erfinder haben weitere Untersuchungen durchgeführt und festgestellt, daß insbesondere dann, wenn der Fluorkautschuk ein Tetrafluorethylen/Perfluormethylvinylether-Copolymer ist, ein vulkanisiertes Produkt erhalten werden kann, das ein wertvolles Material mit einem hervorragenden Wert für den Druckverformungsrest, hoher Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen, relativ geringer Toxizität und weitgehender Wartungsfreiheit ist. Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist die vorliegende Erfindung entstanden.

[0009] In der JP 63-308008 hat die Anmelderin bereits ein Verfahren zur Herstellung eines mit Peroxid vulkanisierbaren fluorhaltigen Elastomers vorgeschlagen, welches die Homopolymerisation oder Copolymerisation eines fluorhaltigen Olefins mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Gegenwart einer Verbindung umfaßt, die Iod und Brom enthält, dargestellt durch die Formel RBr_nI_m, wobei R eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe, eine Chlorfluorkohlenwasserstoffgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist und n und m jeweils 1 oder 2 sind. Diese Veröffentlichung beschreibt, daß nicht nur die organischen Peroxide und die polyfunktionellen ungesättigten Verbindungen, die als Co-Vernetzungsmittel dienen, sondern auch Oxide oder Hydroxide zweiwertiger Metalle (z.B. Oxide oder Hydroxide von Calcium, Magnesium, Blei und Zink), die als Vernetzungshilfsstoffe dienen, bei der Peroxid-Vulkanisation des fluorhaltigen Elastomers einsetzbar sind, und beschreibt auch, daß diese Vernetzungshilfsstoffe auch als die Säureakzeptoren dienen.

[0010] In der japanischen Offenlegung Nr. 88076/1998 ist beschrieben, daß, für die direkte Vulkanisationsadhäsion zwischen einer Schicht, die aus entweder einem Fluorkautschuk oder einem Fluorharz hergestellt ist, und einer Schicht, die aus einem Epichlorhydrin-Kautschuk hergestellt ist, eine Zusammensetzung, die (A) einen Epichlorhydrin-Kautschuk, (B) eine Thioharnstoffverbindung, (C) Schwefel, (D) eine aromatische Disulfid-Verbindung und (E) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7 oder sein schwaches Säuresalz in einem vorgeschriebenen Mengenverhältnis umfaßt, als ein Material zur Herstellung der Epichlorhydrin-Kautschukschicht verwendet wird.

[0011] In der obigen Veröffentlichung ist auch beschrieben, daß die Zusammensetzung weiter mit (F) einer Hydrotalcit-Verbindung vermischt werden kann, genauer gesagt mit DHT-4A, erhältlich von Kyowa Kagaku K.

K., und daß aufgrund des Vermischens der Zusammensetzung mit der Verbindung (F) die Adhäsion zwischen den zwei Schichten verbessert werden kann, der Wert für den Druckverformungsrest, die Lagerstabilität und die Beständigkeit gegen saures Benzin der Epichlorhydrin-Kautschukschicht verbessert werden kann und das Toxizitätsproblem gelöst werden kann, weil keinerlei Bleiverbindung als der Säureakzeptor verwendet wird.

[0012] In der japanischen Offenlegung Nr. 139970/1998 ist eine Fluorkautschuk-Zusammensetzung beschrieben, die ein Vinylidenfluorid/Perfluor(methylvinylether)/Tetrafluorethylen-Terpolymer mit einem Fluorgehalt von nicht weniger als 66 %, einen flüssigen Fluorkautschuk, Ruß mit einer Iodadsorption von etwa 40 – 100 mg/g und eine Hydrotalcit/Calciumhydroxid-Mischung mit einem gewichtsbezogenen Mischungsverhältnis von etwa 40/60 bis 95/5 umfaßt. In dieser Veröffentlichung wird auch beschrieben, daß die Zusammensetzung günstig ist als ein Vulkanisationsausformungsmaterial für Dichtungsringen für FFV(Flexible Fuel Vehicle)-Brennstofföl und Dichtungsringe liefern kann, die eine hervorragende Quellbeständigkeit in Brennstofföl, Niedertemperatureigenschaften, Beständigkeit gegen Amincracken und Beständigkeit gegen Metallkorrosion zeigen. Es wird weiter beschrieben, daß bei der Herstellung der Fluorkautschuk-Zusammensetzung ein Vulkanisationsmittel, wie etwa ein organisches Peroxid, ein Vernetzungsmittel, das eine polyfunktionelle ungesättigte Verbindung ist, ein Vulkanisationsbeschleuniger, ein Verarbeitungshilfsstoff etc. fakultativ zu den obigen Komponenten zugegeben und eingeknetet werden und das Knetmaterial einer Vulkanisationsausformung unterzogen wird.

[0013] Aus der EP 937 717 A1 sind Hydrotalcit enthaltende vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzungen bekannt.

[0014] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen dahingehend weiterzubilden, daß ein hervorragender Wert für den Druckverformungsrest und Heißluftwärmealterungseigenschaften bereitgestellt werden, ohne daß bei der Entsorgung Umweltprobleme auftreten. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 gelöst.

[0015] Erfindungsgemäß wird eine Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymer--Zusammensetzung mit einen hervorragenden Druckverformungsrest und ohne Umweltverschmutzung bei Entsorgung zur Verfügung gestellt. Wenn die vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung vulkanisiert wird, kann ein vulkanisiertes Produkt mit einen hervorragenden Wert für den Druckverformungsrest, hervorragenden mechanischen Eigenschaften, Heißluftalterungseigenschaften und Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen erhalten werden.

[0016] Im weiteren wird eine erfindungsgemäße vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung detaillierter beschrieben.

Vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung

[0017] Die vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung der Erfindung umfaßt:

(a) ein Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolyme das ein Iod-Atom enthält (teilweise im weiteren einfach als "Copolymer (a)" bezeichnet),
(b) ein organisches Peroxid,
(c) ein Co-Vernetzungsmittel und
(d) Hydrotalcit, sowie Ruß oder Titanoxid.

[0018] Die einzelnen Bestandteile der vulkanisierbaren Fluorkautschuk-Zusammensetzung sind im weiteren näher beschrieben.

Copolymer (a)

[0019] Das Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymer (a) enthält üblicherweise Tetrafluorethylen(TEF)-Einheiten in Mengen von 55 bis 70 Mol-% und Perfluormethylvinylether(PMVE)-Einheiten in den übrigbleibenden Mengen, d.h. 30 bis 45 Mol-%, und enthält vorzugsweise Tetrafluorethylen(TFE)-Einheiten in Mengen von 60 – 65 Mol-% und Perfluormethylvinylether(PMVE)-Einheiten in den übrigbleibenden Mengen, d.h. 35 – 40 Mol-%. Die Gesamtmenge aller Einheiten im Tetrafluorethylen/Perfluormethylvinylether-Copolymer beträgt 100 Mol-%.

[0020] Im Copolymer (a) können andere Perfluor(alkylvinylether)-Einheiten (PAVE-Einheiten) als die Perfluor(methylvinylether)-Einheiten in geringen Mengen enthalten sein, z.B. nicht mehr als 5 Mol-%. Beispiele für die Perfluor(alkylvinylether)-Einheiten schließen diejenigen ein, die eine Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten, wie etwa Perfluor(ethylvinylether)-Einheiten und Perfluor(propylvinylether)-Einheiten.

[0021] In dem Copolymer (a) ist ein Iod-Atom oder ein Brom-Atom vorhanden und die in dem Copolymer (a) enthaltene Menge des Iod-Atoms oder des Brom-Atoms beträgt üblicherweise etwa 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,01 bis 3 Gew.-%. Das Iod-Atom oder das Brom-Atom wird durch das Radikal aus dem Per-

oxid leicht freigesetzt und wird ein hochaktives Radikal im Vernetzungsprozeß. Das hochaktive Radikal wird zu einer polyfunktionellen ungesättigten Verbindung zugegeben, die im wesentlichen als ein Vulkanisationsmittel eingemischt wird, um die Vernetzung effizient durchzuführen, und überdies wird eine C-C-Bindung, die chemisch stabiler ist als eine C=N-Bindung, die bei der Polyamin-Vulkanisation gebildet wird, oder eine C-O-Bindung, die bei der Polyol-Vulkanisation gebildet wird, an der Vernetzungsstelle gebildet, so daß die resultierende Zusammensetzung verbesserte Elastomereigenschaften, Wärmebeständigkeit und Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen zeigt.

Herstellung von Copolymer (a)

[0022] Das Copolymer (a) kann gemäß dem zuvor von der Anmelderin in der JP 63-308008 vorgeschlagenen Verfahren hergestellt werden. Das bedeutet, Tetrafluorethylen als ein fluorhaltiges Olefin und Perfluormethylvinylether werden vorzugsweise in der Gegenwart der unten beschriebenen Verbindung, die Iod und Brom enthält, copolymerisiert. Die Verbindung, die Iod und Brom enthält, wird dargestellt durch die Formel RBr_nI_m wobei R eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe, eine Chlorfluorkohlenwasserstoffgruppe, eine Chlorkohlenwasserstoffgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist und n und m jeweils 1 oder 2 sind, wie beschrieben in der obengenannten JP 63-308008.

[0023] R in der obigen Formel ist vorzugsweise eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe, ein Chlorfluorkohlenwasserstoffgruppe, eine Chlorkohlenwasserstoffgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe, mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. An die Gruppen können funktionelle Gruppen gebunden sein, wie etwa -O-, -S-, =NR, -CO-OH, $-SO_2$, $-SO_3H$ und $-PO_3H$.

[0024] Die Verbindung, die Iod und Brom enthält, kann eine gesättigte Verbindung oder eine ungesättigte Verbindung sein und kann eine Kettenverbindung oder eine aromatische Verbindung sein. Die Verbindung, die Iod und Brom enthält, ist vorzugsweise eine, bei der n und m jeweils 1 sind.

[0025] Beispiele für Kettenverbindungen, die Iod und Brom enthalten, schließen 1-Brom-2-iodperfluorethan, 1-Brom-3-iodperfluorpropan, 1,3-Dibrom-2-iodperfluorpropan, 1-Brom-2-iod-2-chlorethan, 1-Iod-2-brom-1-chlorethan, 3-Brom-4-iodperfluorbuten-1, 3-Iod-4-bromperfluorbuten-1 und 1-Brom-2-iodperfluorethylperfluormethylether ein, wie in der obigen Veröffentlichung dargestellt.

[0026] Beispiele für aromatische Verbindungen, die Iod und Brom enthalten, schließen substituiertes Benzol, wie etwa 1-Iod-2-brombenzol und 1-Iod-3-brombenzol, und substituiertes Perfluorbenzol, wie etwa 1-Iod-2-bromperfluorbenzol, ein.

[0027] In der Polymerisationsreaktion der Monomere, d.h. Tetrafluorethylen und Perfluormethylvinylether, durchläuft die Verbindung, die Iod und Brom enthält, leicht eine Radikalabspaltung von Iod und Brom durch die Einwirkung des organischen Peroxids als Radikalquelle. Wegen der hohen Reaktivität der Radikale, die aus der Verbindung, die Iod und Brom enthält, erzeugt werden, durchlaufen die Monomere eine Fortpflanzungsreaktion. Dann werden Iod und Brom aus der Verbindung, die Iod und Brom enthält, abgespalten, um die Reaktion zu beenden, wodurch das Copolymer (a), in dem Iod und Brom an den Molekülenden gebunden sind, erhalten wird.

[0028] Das heißt: die Verbindung, die Iod und Brom enthält, ist im allgemeinen an den Molekülenden des resultierenden Polymers gebunden und trägt dazu bei, einen vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung zu erhalten, die zur effizienten Vernetzung in der Lage ist.

[0029] Wenn die Einheiten, die aus der Verbindung entstehen, die Iod und Brom enthält, im Copolymer (a) in Mengen von etwa 0,001 bis 5 Gew.-% (vorzugsweise etwa 0,01 bis 3 Gew.-%), ausgedrückt als Iod-Atom oder Brom-Atom, enthalten sind, wird die Vernetzungsdichte des Copolymers durch Vulkanisation erhöht, und ein vulkanisiertes Produkt mit hervorragenden elastomeren Eigenschaften (Dehnung) und Wärmebeständigkeit wird erhalten.

[0030] Die Copolymerisationsreaktion des Tetrafluorethylens und des Perfluormethylvinylethers, vorzugsweise in der Gegenwart der Verbindung, die Iod und Brom enthält, kann durch Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation durchgeführt werden, wie detailliert in der vorgenannten Veröffentlichung beschrieben.

Organisches Peroxid (b)

[0031] Das organische Peroxid (b) wirkt als ein Vernetzungsmittel und bekannte organische Peroxide können in breitem Umfang eingesetzt werden. Beispiele für die organischen Peroxide schließen 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)hexin-3, Benzoylperoxid, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Dicumylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, tert.-Butylperoxybenzol, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroxyperoxid, α,α'-Bis(tert.-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, Di-tert.-amylperoxid und tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat ein. Von diesen sind 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)hexan

(Handelsname: Perhexa 2.5B40, erhältlich von Nippon Oils & Fats Co., Ltd.), 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan (Handelsname: Perhexa 25Z, erhältlich von Nippon Oils & Fats Co., Ltd.) und Di-tert.-amylperoxid (erhältlich von Atochem Yoshitomi K.K.) bevorzugt. Die organischen Peroxide können einzeln oder in Kombination von zweien oder mehreren verwendet werden.

Co-Vernetzungsmittel (c)

[0032] Im Peroxid-Vulkanisationsverfahren unter Verwendung des obengenannten organischen Peroxids (b) wird im allgemeinen eine polyfunktionelle ungesättigte Verbindung als ein Co-Vernetzungsmittel in Kombination mit dem organischen Peroxid (b) verwendet. Wenn das Co-Vernetzungsmittel in Kombination mit dem organischen Peroxid (b) verwendet wird, können die Vulkanisationseigenschaften der Zusammensetzung verbessert werden, und es kann ein vulkanisiertes Fluorkautschuk-Produkt mit hoher mechanischer Festigkeit und einen hervorragenden Wert für den Druckverformungsrest erhalten werden.
[0033] Beispiele für die polyfunktionellen ungesättigten Verbindungen schließen Tri(meth)allylisocyanurat, Triallyltrimellitat, N,N'-m-Phenylenbismaleimid, Diallylphthalat, Tris(diallylamin)-s-triazin, Triallylphoshit, 1,2-Polybutadien, Ethylenglykoldiacrylat und Diethylenglykoldiacrylat ein. Diese Co-Vernetzungsmittel können einzeln oder in Kombination von zweien oder mehreren verwendet werden.

Hydrotalcit (d)

[0034] Das Hydrotalcit (d) ist ein hydratisiertes basisches Carbonat-Mineral von Magnesium und Aluminium, das wegen Ungiftigkeit in höchstem Maße sicher ist, hervorragende Kompatibilität mit dem Copolymer (a) aufweist und als ein Säureakzeptor, ein Stabilisator und dergleichen wirkt. Das in der Erfindung einsetzbare Hydrotalcit kann ein synthetisches oder ein natürliches sein und das natürliche Hydrotalcit wird durch die Zusammensetzungsformel $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ dargestellt. Das synthetische Hydrotalcit ist zum Beispiel Hydrotalcit, das durch die Zusammensetzungsformel $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3{,}5H_2O$ dargestellt wird (Markenname: DHT-4A, erhältlich von Kyowa Kagaku Kogyo K.K.), und dieses synthetische Hydrotalcit DHT-4A wird bevorzugt in der Erfindung eingesetzt. Die CO_3-Einheit des Hydrotalcits wird durch ein Halogen-Ion oder dergleichen, vorhanden in der vulkanisierten Zusammensetzung, wie z.B. durch die folgenden Formeln angegeben, ersetzt und fängt kontinuierlich das in der vulkanisierten Zusammensetzung oder dem vulkanisierten ausgeformten Produkt vorhandene Halogen ab, bis die Temperatur eine hohe Temperatur von etwa 450°C erreicht, um es inert zu machen. Daher entsteht selten eine Absenkung der Wasserbeständigkeit des vulkanisierten ausgeformten Produktes oder Korrosion eines metallischen Materials als einem Gegenstück zum vulkanisierten ausgeformten Produkt.

$$Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3{,}5H_2O + 2HCl \rightarrow$$

$$Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}Cl_2 \cdot mH_2O + CO_2$$

[0035] In der vulkanisierbaren Fluorkautschuk-Zusammensetzung der Erfindung ist das organische Peroxid (b), wie etwa 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)hexan, in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteilen enthalten,
das Co-Vernetzungsmittel (c), wie etwa Tri(meth)allylisocyanurat, in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1,0 bis 6 Gewichtsteilen enthalten und
das Hydrotalcit (d) in einer Menge von üblicherweise 1,5 bis 20 Gewichtsteilen, vorzugsweise 2 bis 10 Gewichtsteilen enthalten,
wobei jede Menge auf 100 Gewichtsteile des Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymers (a) bezogen ist.
[0036] Wenn die Menge des Hydrotalcits geringer ist als 1,5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Copolymers (a), wird der Wert für den Druckverformungsrest der Zusammensetzung nicht ausreichend verbessert. Wenn die Menge desselben 20 Gewichtsteile übersteigt, besitzt das vulkanisierte ausgeformte Produkt nicht nur eine hohe Härte, sondern die Zusammensetzung wird auch zu hart und ist ungeeignet für eine Ausformung im Großmaßstab, die Fließeigenschaften erforderlich macht. Überdies tritt leicht eine Anvulkanisation auf, weil die Vulkanisation schnell abläuft.

Weitere Mischungsbestandteile

[0037] Zu der vulkanisierbaren Fluorkautschuk-Zusammensetzung der Erfindung können weitere unterschiedliche Mischungsbestandteile als die oben genannten zugesetzt werden, wie etwa Vernetzungshilfsstoffe, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, mit organischem Peroxid vernetzbare Copolymere, Weichmacher, Schmiermittel, Verarbeitungshilfsstoffe, Pigmente und Perfluorpolyether.

[0038] Beispiele für die Vernetzungshilfsstoffe schließen Oxide oder Hydroxide von zweiwertigen Metallen ein, wie etwa Oxide oder Hydroxide von Calcium, Magnesium, Eisen und Zink.
[0039] Beispiele für die Füllstoffe schließen Ruß, Titanoxid, Kieselsäure (Weißruß), Talk, Diatomeenerde, Bariumsulfat und Ton ein. Von diesen werden Ruß und Titanoxid bevorzugt eingesetzt.
[0040] Der Vernetzungshilfsstof kaan in einer Menge von z.B. nicht mehr als 15 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Copolymers (a), verwendet werden.
[0041] Beispiele für die mit dem organischen Peroxid vernetzbaren Copolymere schließen Silikonöl, Silikonkautschuk, Fluorsilikonkautschuk, Fluorphosphazenkautschuk, Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Ethylen/Acrylester-Copolymer, Ethylen/Propylen(/Dien)-Copolymerkautschuk, Acrylnitril/Butadien-Copolymerkautschuk und Acrylesterkautschuk ein.
[0042] Beispiele für die Pigmente schließen rotes Oxid und Cyaningrün ein.
[0043] In der vulkanisierbaren Fluorkautschuk-Zusammensetzung kann weiterhin ein Perfluorpolyether in einer Menge von 0 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise 10 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Copolymers (a), das in der Zusammensetzung enthalten ist, enthalten sein. Beispiele für die Perfluorpolyether schließen Perfluor(polyethylenoxid) und Perfluor(polypropylenoxid) ein.

Herstellung einer vulkanisierbaren Fluorkautschuk-Zusammensetzung und Vernetzung (Vulkanisation) der Zusammensetzung

[0044] Die vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung der Erfindung kann hergestellt werden durch Vermischen des Copolymers (a), des organischen Peroxids (b), des Co-Vernetzungsmittels (c) und des Hydrotalcits (d) gleichzeitig oder in geeigneten Portionen in einer beliebigen Reihenfolge und Verkneten derselben gemäß einer herkömmlichen Methode.
[0045] Ein vulkanisiertes Produkt (vernetztes Produkt) aus der vulkanisierbaren Fluorkautschuk-Zusammensetzung kann erhalten werden durch Vermischen der obigen Komponenten unter Verwendung einer Mischvorrichtung, wie etwa eines Walzen-, Knet- oder Banbury-Mischers, und Erhitzen der Mischung. Erhitzen der Mischung wird erreicht durch Durchführen einer "primären Vulkanisation", bei der die Mischung bei etwa 100 bis 250 °C für etwa 1 bis 120 Minuten gehalten wird, und anschließendes Durchführen einer "sekundären Vulkanisation", bei der die Mischung bei etwa 150 bis 300 °C für etwa 0 bis 30 Stunden gehalten wird.
[0046] Wenn die vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung gemäß der Erfindung vulkanisiert ist, kann ein vulkanisiertes Produkt mit einen hervorragenden Druckverformungsrest, hervorragenden mechanischen Eigenschaften, Heißluftalterungseigenschaften und Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen erhalten werden.

Beispiel

[0047] Die vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele weiter beschrieben, sollte aber so verstanden werden, daß die Erfindung in keiner Weise durch diese Beispiele beschränkt wird.
[0048] Die Testbedingungen der in den Tabellen dargestellten Tests sind wie folgt:

Vulkanisationseigenschaften

[0049] Ein Teststück wurde bei 180 °C für 6 Minuten mittels MDR2000 (hergestellt von Monsanto Co.) gehalten, um die Vulkanisationseigenschaften zu messen.

Physikalische Eigenschaften

[0050] Physikalische Eigenschaften eines vulkanisierten Produktes wurden in Übereinstimmung mit der Methode JIS K-6301 gemessen.

Druckverformungsrest

[0051] Ein P-24-O-Ring wurde bei 200 °C für 70 Stunden um 25 % zusammengedrückt, um den Wert für den Druckverformungsrest zu messen. Außerdem wurden drei ausgestanzte Teststücke, die übereinandergelegt waren (Dicke: 6 mm), bei 200 °C für 70 Stunden gemäß der Methode DIN53517 um 25 % zusammengedrückt, um den Wert für den Druckverformungsrest zu messen.

Heißluftalterungstest

[0052] Ein Teststück wurde bei 250 °C für 70 Stunden in einem Geer-Ofen gehalten, um einen Heißluftalterungstest durchzuführen.

Dampftest

[0053] 100 cc destilliertes Wasser wurde in einen geschlossenen 500 cc-Metallbehälter eingebracht und darin bei 200 °C für 70 Stunden gehalten, um einen Dampftest durchzuführen.

Lösungsmittelbeständigkeitstest

[0054] Ein Teststück wurde bei 23 °C für 168 Stunden in einem Reagenzglas gehalten, das mit einem Kondensator ausgestattet war, um die Lösemittelbeständigkeit zu messen.

Beispiel 1

[0055] Die folgenden Komponenten wurden durch 8-inch-Mischwalzen geknetet. Das Knetprodukt wurde einer Preßvulkanisation bei 180 °C für 10 Minuten und anschließend einer Ofenvulkanisation bei 200 °C für 6 Stunden unterzogen.

Komponenten	Gewichtsteile
Polymer A	100
MT-Ruß	6
Hydrotalcit	3
TAIC M-60	3,5
Perhexa 2.5B-40	2

[0056] Das resultierende vulkanisierte Produkt wurde getestet, wie dargestellt in den Tabellen 1 und 2.
[0057] Die in den Tabellen angegebenen Komponenten waren wie folgt:

(1) Polymer A

[0058] Tetrafluorethylen (TFE) /Perfluormethylvinylether (VE) = 60/40 (Mol-%), Mooney-Viskosität ML_{1+10} (121°C): 12 P, Gehalte an Iod und Brom: 0,4 Gew.-%

Herstellungsverfahren

[0059] In einem 3-Liter-Autoklaven wurden 1.100 ml entionisiertes Wasser, 1,8 g 1-Brom-2-Iodperfluorethan, 4,2 g Ammoniumperfluoroctanoat, 3,3 g Dinatriumhydrogenphosphat 12 Hydrat, 1,1 g Ammoniumpersulfat und 0,07 g saures Natriumsulfit eingebracht. Anschließend wurden 559 g Perfluormethylvinylether und 198 g Tetrafluorethylen zugegeben.
[0060] Die Copolymerisationsreaktion wurde bei 50 °C für 24 Stunden durchgeführt. Anschließend wurde das nicht-umgesetzte Gas aus dem Autoklaven entfernt, um die Reaktion zu beenden. Zur resultierenden wäßrigen Emulsion wurde eine 5 %ige wäßrige Lösung von Kaliumalaun zugegeben. Das Polymer wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, um 410 g eines kautschukähnlichen Polymers zu erhalten (Polymer A).

(2) Polymer B

[0061] Tetrafluorethylen (TFE) /Perfluormethylvinylether (VE) Ninylidenfluorid (VdF) = 10/20/70 (Mol-%), Gehalte an Iod und Brom: 0,5 Gew.-%

Herstellungsverfahren

[0062] In einen druckbeständigen 3-Liter-Behälter, ausgerüstet mit einem Rührer, wurden 1.100 g entmineralisiertes Wasser, das von Sauerstoff befreit war, 4,7 g Ammoniumperfluoroctanoat als eine oberflächenaktive Substanz, 0,3 g Ammoniumpersulfat als ein Polymerisationsinitiator, 1,63 g ICF_2CF_2Br als eine eine Vernetzungsstelle einführende Verbindung und 3 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ als eine Puffersubstanz eingebracht und der gesamte Inhalt wurde auf -30°C abgekühlt.
[0063] Anschließend wurde der Innenraum des Behälters gründlich mit reinem Stickstoff gespült und 184 g

Perfluormethylvinylether (VE), 55 g Tetrafluorethylen (TFE) und 249 g Vinylidenfluorid (VdF) wurden in dieser Reihenfolge in den Behälter eingespritzt. Danach wurde die Temperatur des Systems auf 50°C angehoben und bei Bestätigung der Eisschmelze setzte das Rühren des Inhaltes ein. Als Ergebnis lief die Reaktion ab und nach 19 Stunden fiel der Druck von 35 kg/cm^2 auf 2 kg/cm^2. Nachdem kein weiterer Abfall des Druckes zu beobachten war, wurde das nicht-umgesetzte Mischgas entfernt, um die Polymerisationsreaktion zu beenden. Zur resultierenden wäßrigen Emulsion wurde eine 5 %ige wäßrige Lösung von Kaliumalaun zugegeben, um ein erzeugtes Polymer zu koagulieren. Das Polymer wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, um 439 g (Ausbeute: 90 %) eines kautschukähnlichen statistischen Copolymers zu erhalten (Polymer B).

(3) Titanoxid

[0064] Rutil-Typ, CR93, erhältlich von Ishihara Sangyo K.K.

(4) Carplex 1120

[0065] Weißruß (Naßverfahren), erhältlich von Shionogi & Co., Ltd.

(5) Hydrotalcit

[0066] Handelsname: DHT-4A, Zusammensetzungsformel: $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3{,}5H_2O$, erhältlich von Kyowa Kagaku Kogyo K.K.

(6) Triallyisocyanurat

[0067] Handelsname: TAIC M-60, erhältlich von Nippon Kasei K. K.

(7) Perhexa 2.5B40 (Handelsname)

[0068] 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan, erhältlich von Nippon Oils & Fats Co.
[0069]

Tabelle 1

		Beispiel	Vergleichsbeispiel		
		1	1	2	3
Verbindung (Gewichtsteile)	(1) Polymer A	100	100	100	100
	(2) Polymer B				
	(3) Titanoxid				
	(4) Carplex 1120				
	MT-Ruß	6	6	6	6
	Bleiglätte (PbO)		3		
	Zinkweiß (ZnO)				3
	(5) Hydrotalcit	3			
	(6) Triallylisocyanurat (TAIC M-60)	3,5	3,5	3,5	3,5
	(7) Perhexa 2.5B-40	2	2	2	2
Vulkanisationseigenschaften (Vulkanisationsdrehmoment, gemessen mit MDR-200 (Monsanto Co.))	TC90 (min)	2,38	2,46	2,5	2,38
	minimales Drehmoment ML (dN·m)	0,1	0,2	0,1	0,2
	maximales Drehmoment MH (dN·m)	17,9	16,5	16	16,7
	Preßvulkanisation (°C/min)	180/10	180/10	180/10	180/10
	Ofenvulkanisation (°C/min)	200/6	200/6	200/6	200/6

Tabelle 1 (Fortsetzung)

		Beispiel	Vergleichsbeispiel		
		1	1	2	3
Eigenschaften des üblichen Zustandes	Zugfestigkeit (MPa)	18,9	18,9	18,1	19,4
	Verlängerung nach dem Bruch (%)	210	210	220	210
	Härte (JIS-A)	75	74	73	74
	Druckverformungsrest (%) ASTM-Methode B/P-24-O-Ring, 200°C/70 Std.	17	21	29	28
	Druckverformungsrest (%), DIN53517, 200 °C/70 Std.	24	27	36	34
Luftalterungseigenschaften (250°C/70 Std.)	Veränderungsrate der Zugfestigkeit (%)	-2	-12	-10	-10
	Veränderungsrate der Dehnung nach dem Bruch (%)	19	57	65	62
	Veränderung der Härte	-1	-1	-1	-1
Dampftest (200°C/70Std.)	Veränderungsrate der Zugfestigkeit (%)	-30	-37	-35	-33
	Veränderungsrate der Dehnung nach dem Bruch (%)	5	-5	-10	5
	Veränderungsrate der Härte	-4	-3	-5	-5
	Veränderungsrate des Volumens (%)	14,3	13,8	16,8	17,2
Lösungsmitteltest (Methanol, 23°C/168 Std.)	Veränderungsrate der Zugfestigkeit (%)	-3	-2	-2	-5
	Veränderungsrate der Dehnung nach dem Bruch (%)	-4	-1	-3	-3
	Veränderungsrate der Härte	0	-1	-1	0
	Veränderungsrate des Volumens (%)	0,7	0,6	0,6	0,7

Tabelle 2

		Beispiel	Vergleichsbeispiel		
		2	4	5	6
Verbindung (Gewichtsteile)	(1) Polymer A	100	100		
	(2) Polymer B			100	100
	(3) Titanoxid	10	10		
	(4) Carplex 1120		2		
	MT Ruß			30	30
	Bleiglätte (PbO)			3	
	Zinkweiß (ZnO)				
	(5) Hydrotalcit	2			3
	(6) Triallylisocyanurat (TAIC M-60)	3,5	3,5	6,5	6,5
	(7)Perhexa 2.5B-40	2	2	1,5	1,5
Vulkanisationseigenschaften (Vulkanisationsdrehmoment, gemessen mit MDR-200 (Monsanto Co.))	TC90 (min)	2,63	2,68	2,38	2,32
	minimales Drehmoment ML (dN·m)	0,1	0,1	1,4	1,5
	maximales Drehmoment MH (dN·m)	15,3	14,9	30,5	31,2
	Preßvulkanisation (°C/min)	180/10	180/10	180/10	18010
	Ofenvulkanisation (°C/min)	200/6	200/6	200/22	200/22

Tabelle 2 (Fortsetzung)

		Beispiel	Vergleichsbeispiel		
		2	4	5	6
Eigenschaften des üblichen Zustandes	Zugfestigkeit (MPa)	12,8	12,1	22,3	23,4
	Verlängerung nach dem Bruch (%)	230	220	250	260
	Härte (JIS-A)	66	65	70	71
	Druckverformungsrest (%), ASTM-Methode-B/P-24-O-Ring, 200°C/70 Std.	-	-	24	20
	Druckverformungsrest (%), DIN53517, 200 °C/70 Std.	15	17	-	-
Luftalterungseigenschaften (250°C/70 Std.)	Veränderungsrate der Zugfestigkeit (%)	-5	-7	-15	-13
	Veränderungsrate der Dehnung nach dem Bruch (%)	30	41	-18	-14
	Veränderungsrate der Härte	-2	-2	-4	-4
Dampftest (200°C/70Std.)	Veränderungsrate der Zugfestigkeit (%)				
	Veränderungsrate der Dehnung nach dem Bruch (%)				
	Veränderungsrate des Volumens (%)				
Lösungsmitteltest (Methanol, 23°C/168 Std.)	Veränderungsrate der Zugfestigkeit (%)	-3	-1	-44	-42
	Veränderungsrate der Dehnung nach dem Bruch (%)	-3	0	-66	-67
	Veränderungsrate der Härte	-1	-1	-22	-22
	Veränderungsrate des Volumens (%)	0,8	0,8	82,3	79,4

Patentansprüche

1. Vulkanisierbare Fluorkautschuk-Zusammensetzung, gekennzeichnet durch:
(a) 100 Gewichtsteile eines Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymers, das ein Iod-Atom oder ein Brom-Atom enthält,
(b) 0,1 bis 10 Gewichtsteile eines organischen Peroxids,
(c) 0,1 bis 10 Gewichtsteile eines Co-Vernetzungsmittels und
(d) 3,5 bis 20 Gewichtsteile eines Hydrotalcits sowie durch einen Gehalt an Ruß oder Titanoxid

Es folgt kein Blatt Zeichnungen