



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 04 299 T2 2005.08.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 276 809 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 04 299.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/12580**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 927 158.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/081464**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.04.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.7: **C08L 27/12**

**C08K 5/00, C08K 5/13, C08K 5/053,
C08K 3/22**

(30) Unionspriorität:

198353 P	19.04.2000	US
815067	22.03.2001	US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**HUNG, Ming-Hong, Wilmington, US; SCHMIEGEL,
Werner, Walter, Wilmington, US**

(54) Bezeichnung: **FLUROELASTOMERZUSAMMENSETZUNG MIT EXZELLENTER VERARBEITBARKEIT**

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] Gegenstand der Erfindung sind Fluorelastomere, die mit Polyhydroxy-Verbindungen zur Herstellung vernetzter Zusammensetzungen mit ausgezeichneter Verarbeitbarkeit, Niedrigtemperatureigenschaften und Basenbeständigkeit vernetzt werden können.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Elastomere Fluorpolymere (d. h. Fluorelastomere) weisen eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen die Einwirkungen von Hitze, Wetter, Öl, Lösungsmitteln und Chemikalien auf. Derartige Materialien sind im Handel erhältlich und sind am häufigsten entweder Dipolymere von Vinylidenfluorid (VF_2) mit Hexafluorpropylen (HFP) oder Terpolymere von VF_2 , HFP und Tetrafluorethylen (TFE). Während diese Di- und Terpolymere viele wünschenswerte Eigenschaften, einschließlich geringer Zusammendrückbarkeit und ausgezeichneter Verarbeitbarkeit aufweisen, ist ihre Niedrigtemperaturflexibilität nicht für alle Applikationen geeignet.

[0003] Es ist bekannt, dass die Inkorporation von perfluorierten Vinylethermonomereinheiten in Vinylidenfluorid-elastomeren die Niedrigtemperatureigenschaften verbessert. So offenbart Carlson im US-Patent 5,214,106 zum Beispiel, wenn Perfluor(methylvinyl)ether (PMVE) für HFP substituiert wird, dass die resultierenden VF_2 /PMVE/TFE-Copolymere Glasübergangstemperatur-Werte (T_g -Werte) aufweisen, die 10°C – 20°C niedriger sind als die der entsprechenden VF_2 /HFP/TFE-Copolymere. T_g wird häufig als ein Indikator der Niedrigtemperaturflexibilität verwendet, weil Polymere mit niedrigen Glasübergangstemperaturen elastomere Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen aufrechterhalten.

[0004] In US-Patent 5,696,216 offenbart Kruger PMVE-enthaltende Fluorelastomere, die den von Carlson offenbarten ähnlich sind. Die von Kruger offenbarten enthalten copolymerisierte Einheiten von VF_2 , TFE, mindestens ein fluoriertes Propen und/oder einen fluorierten Methylvinylether, mindestens einen Perfluor(polyoxalkylvinyl)ether und einen Vernetzungsort.

[0005] Die Zusammensetzungen von Carlson und Kruger sind am wirksamsten durch die Verwendung von mit Peroxid vernetzten Systemen vernetzt. Wenn jedoch mit Peroxid vernetzbaren VF_2 /PMVE-Copolymeren Formpressausrüstungen verwendet werden, weisen die Zusammensetzungen im Allgemeinen eine Tendenz auf, an der Form zu kleben und sie verschmutzen.

[0006] Von Tetrapolymeren von VF_2 , HFP, TFE und Perfluor(vinylethern) (PVE) mit Ausnahme von PMVE ist auch bekannt, dass sie im Vergleich zu Terpolymeren von VF_2 , HFP und TFE verbesserte Niedrigtemperatureigenschaften aufweisen. So offenbaren zum Beispiel Arcella et al. im US-Patent 5,260,393 ein Tetrapolymer, das copolymerisierte Einheiten von 48 – 65 Gew.-% VF_2 , 21 – 36 Gew.-% HFP, 3 – 9 Gew.-% PVE und 0 – 17 Gew.-% TFE umfasst. Die Zusammensetzungen können unter Verwendung eines Bisphenol-Vernetzungssystems vernetzt werden und weisen keine Formenverschmutzungsprobleme auf, die mit Peroxid-ernetzten VF_2 /PMVE-Copolymeren einhergehen. Das GB-Patent 1,296,084 offenbart ebenso fluorelastomere Tetrapolymere, die copolymerisierte Einheiten von 48 – 65 Gew.-% VF_2 , 8 – 23 Gew.-% HFP, 4 – 15 Gew.-% TFE und 17 – 30 Gew.-% PVE enthalten. Solche Zusammensetzungen weisen gute Niedrigtemperatureigenschaften auf und sind mit Bisphenolen oder Aminen vernetzbar. Obwohl diese Tetrapolymere gute Niedrigtemperatureigenschaften aufweisen, erfordern viele Applikationen eine verbesserte Niedrigtemperatur- und Verarbeitbarkeitsleistung.

[0007] Das ledigliche Anheben des PVE-Gehaltes, während der HFP-Gehalt gesenkt wird, stellt keine Lösung des Problems hinsichtlich der Verbesserung der Niedrigtemperaturleistung von VF_2 /HFP/PVE/TFE-Terpolymeren dar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Polymere, bei denen die HFP-Konzentration unter ca. 8 – 10 Mol-% liegt, keine ausreichend copolymerisierten Monomersequenzen, bestehend aus HFP-Einheiten, flankiert von VF_2 -Einheiten, enthalten, um effizientes Vernetzen zu gestatten. Wie im Stand der Technik weithin bekannt ist, ist eine effiziente Vernetzung von VF_2 /HFP-enthaltenden Fluorelastomeren mit einem Bisphenol/Beschleunigersystem nur möglich, wenn eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe in der Polymer-Hauptkette von zwei perfluorierten Kohlenstoffen (z. B. $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$) flankiert ist, wobei die Wasserstoffe sauer genug gemacht werden, damit sie durch eine Base abstrahiert werden können. Die dehydrofluorierten Polymere werden leicht durch Bisphenole vernetzt. Wie weiter von W. W. Schmiegel in Angewandte Makromolekulare Chemie, 76/77, 39 (1979) besprochen, resultiert die vollkommene Elimination von HFP zur Bildung von VF_2 /TFE/PMVE-Terpolymeren in der Bildung von Monomersequenzen, die aus TFE/ VF_2 /TFE; TFE/ VF_2 /PMVE;

PMVE/VF₂/PMVE und PMVE/VF₂/TFE bestehen. Obwohl derartige Orte bei Anwesenheit von Base ohne weiteres der Elimination von HF und Trifluormethanol unterzogen werden, werden die auf diese Weise gebildeten Doppelbindungen nicht leicht durch Bisphenole oder jedwede anderen herkömmlichen Vernetzungsmittel vernetzt.

[0008] Bowers und Schmiegel (WO 00/11050) haben Bisphenol-Härtungen von Fluorelastomeren offenbart, die Einheiten von VF₂, PMVE, 2-Hydropentafluorpropen (2-HPFP) und gegebenenfalls TFE enthalten. Das 2-HPFP wirkt als ein Vernetzungsort-Monomer, welches das Fluorelastomer veranlasst, ohne weiteres mit dem Bisphenol-Härtungsmittel zu reagieren. 2-HPFP steht jedoch nicht ohne weiteres in gewerblichen Mengen zur Verfügung.

[0009] Von Fluorelastomeren, die copolymerisierte Einheiten von TFE und ein Kohlenwasserstoff-Olefin, z. B. Ethylen (E) oder Propen (P), enthalten, ist im Stand der Technik gut bekannt, dass sie eine bessere Beständigkeit gegen einen Angriff durch Basen als die meisten anderen Fluorelastomere aufweisen. Beispiele dieser Fluorelastomere schließen TFE/P (Ito et al., US-Patent 4,758,618; Grootaert et al., US-Patent 4,882,390) und E/TFE/PMVE (Moore et al., US-Patent 4,694,045) ein. Diese Polymere sind jedoch, besonders mit einem Polyhydroxy-Härtungsmittel, relativ schwer zu vernetzen. TFE/P-Polymere müssen zum Beispiel im Allgemeinen ca. 30 – 35 Mol % copolymerisierte Einheiten eines Vernetzungsort-Monomers, wie zum Beispiel VF₂ enthalten, um die Polymere durch ein Polyhydroxy-Härtungsmittel vulkanisierbar zu machen. Eine derartig hohe VF₂-Konzentration wirkt sich bedauerlicherweise nachteilig auf die Beständigkeit des resultierenden Fluorelastomers gegen Basen aus.

[0010] Es besteht folglich im Stand der Technik ein unbefriedigter Bedarf an einem Verfahren zur Bereitstellung Polyhydroxy-vernetzbarer Zusammensetzungen aus 1) Copolymeren von VF₂, TFE und PVE, die optimale Niedrigtemperatureigenschaften aufrechterhalten, die aber geringe Formhaftmerkmale, verbesserte Verarbeitbarkeit aufweisen und leicht vernetzbar sind; und 2) Copolymeren von TFE und einem Kohlenwasserstoff-Olefin, die eine optimale Basenbeständigkeit aufrechterhalten.

[0011] Hauptschein et al. offenbaren im US-Patent 3,106,589 eine neue Klasse der Fluorolefine der Formel R_f(CH₂CF₂)_n-CH=CF₂, worin R_f eine C₁-C₆-Perfluoralkylgruppe oder eine C₁-C₆-Perfluoralkoxygruppe darstellt und n für eine ganze Zahl von 1 – 25 steht. Erwähnte potenzielle Verwendungszwecke für diese Fluorolefine schließen Intermediärprodukte zur Herstellung fluorierter Carbonsäuren, Nitroalkohole und Hydroxysäuren ein. Hauptschein schlug auch vor, dass diese Fluorolefine mit anderen Olefinen copolymerisiert werden können, es wird aber nicht vorgeschlagen, dass diese Verbindungen, in geringen Mengen, als Vernetzungsort-Monomere für Fluorelastomere, die größtenteils aus anderen Fluormonomeren bestehen, verwendet werden könnten.

ZUSAMMENSETZUNG DER ERFINDUNG

[0012] Gegenstand der Erfindung ist eine vernetzbare Zusammensetzung, umfassend:

- A. Ein Fluorelastomer bestehend weitgehend aus (1) copolymerisierten Einheiten von 0,05 – 4 Mol-% eines Fluorolefins der Formel R_f(CH₂CF₂)_n-CH=CF₂, worin R_f eine C₁-C₆-Perfluoralkylgruppe oder eine C₁-C₆-Perfluoralkoxygruppe darstellt und n für eine ganze Zahl von 1 – 3 steht; (2) 0 – 1 Mol-% Iod chemisch gebunden an Fluorelastomer-Kettenenden; und (3) copolymerisierten Einheiten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus
- (i) 35 – 85 Mol-% Vinylidenfluorid, 10 – 60 Mol-% Perfluor(vinylether), 0 – 35 Mol-% Tetrafluorethylen;
 - (ii) 30 bis 70 Mol-% Tetrafluorethylen, 5 – 25 Mol-% Vinylidenfluorid und 15 – 55 Mol-% eines Kohlenwasserstoff Olefins; und
 - (iii) 10 bis 40 Mol-% eines Kohlenwasserstoff-Olefins, 32 bis 60 Mol-% Tetrafluorethylen und 20 bis 45 Mol-% eines Perfluor(vinylethers);
- B. ein Polyhydroxy-Vernetzungsmittel;
- C. einen Vernetzungsbeschleuniger; und
- D. ein Metalloxid oder Metallhydroxid.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die in den erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen verwendeten Fluorelastomere sind Copolymere, die sich Vernetzungsreaktionen mit Polyhydroxy-Verbindungen zur Bildung vernetzter elastomerer Zusammensetzungen, die entweder ungewöhnlich gute Niedrigtemperatureigenschaften oder eine ungewöhnlich gute Beständigkeit gegen Angriffe durch eine Base aufweisen, unterziehen.

[0014] All erfindungsgemäß verwendeten Fluorelastomere enthalten copolymerisierte Einheiten eines bestimmten Fluorolefin-(FO1)-Vernetzungsort-Monomers, das die allgemeine Formel $R_f-(CH_2CF_2)_n-CH=CF_2$ aufweist, worin R_f eine C_1 - C_6 -Perfluoralkylgruppe oder eine C_1 - C_6 -Perfluoralkoxygruppe darstellt und n für eine ganze Zahl von 1 – 3 steht. Spezifische Beispiele dieser Fluorolefine schließen 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1-octen ($C_4F_9-CH_2CF_2-CH=CF_2$); 1,1,3,3,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen ($C_2F_5-CH_2CF_2-CH=CF_2$) und 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluor-1-decen ($C_6F_{13}-CH_2CF_2-CH=CF_2$) ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0015] Ein besonderes Merkmal des FO1-Monomers besteht darin, dass es als ein unabhängiger Vernetzungsort wirkt, der an den Vernetzungsreaktionen mit Polyhydroxy-Vernetzungsmitteln teilnimmt. Die Reaktion des Fluorelastomers mit Vernetzungsmittel findet eher an der Seitenkette der copolymerisierten Einheiten von FO1 als an der Hauptpolymerkette statt. Polymere, die copolymerisierte FO1-Monomereinheiten enthalten, erfordern nicht die Anwesenheit copolymerisierter Monomersequenzen von Vinylidenfluorid (VF_2), flankiert von Perfluormonomeren, wie zum Beispiel Hexafluorpropylen (HFP) (z. B. HFP/ VF_2 /HFP-Einheitssequenzen), zur Initiierung der Dehydrofluorierung. Die Einführung copolymerisierter FO1-Einheiten in die VF_2 /HFP-Copolymerkette führt Seitenkettenorte herbei, die über die Reaktivität der HFP/ VF_2 /HFP-Sequenzen hinausgehen.

[0016] Aufgrund der Leichtigkeit der Wasserstoffabstraktion in FO1-enhaltenden Fluorelastomeren erfordern die erfindungsgemäßen Polymere nur geringe FO1-Konzentrationen, d. h. 0,05 – 4 Mol-% bezogen auf die Gesamtmole der copolymerisierten Monomereinheiten im Fluorelastomer zur Förderung einer effizienten Polyhydroxy-Vernetzung. Dies erlaubt eine Anpassung an andere Comonomer-Konzentrationen zur Maximierung bestimmter physikalischer Eigenschaften. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen folglich ausgezeichnete Vernetzungsmerkmale mit nur geringen FO1-Konzentrationen auf. Sie weisen eine Kombination aus ausgezeichneter Verarbeitbarkeit und entweder Niedrigtemperatureigenschaften oder Basenbeständigkeit auf, die bei Fluorelastomeren im Stand der Technik nicht gefunden werden. Bevorzugte FO1-Konzentrationen liegen zwischen 0,1 – 2,5 Mol-%.

[0017] Die vorstehend beschriebenen Fluorolefin-Vernetzungsort-Monomere können durch ein 2-Stufen-Verfahren hergestellt werden, worin Vinylidenfluorid zuerst mit einem Iodid der Formel R_fI (worin R_f wie vorstehend definiert ist) zur Bildung eines fluorierten Alkyljodids zur Reaktion gebracht wird. Das letztere wird dann dehydriodiert, um das gewünschte Fluorolefin-Vernetzungsort-Monomer zu ergeben. Siehe zum Beispiel US-Patent 3,106,589.

[0018] Zusätzlich zum Vernetzungsort-Monomer können die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzten Fluorelastomer-Copolymere bis zu ca. 1 Mol-% chemisch an die Polymerkettenden gebundenes Iod enthalten, wobei das Iod über die Verwendung eines Iod-enhaltenden Kettenübertragungsmittels während der Polymerisation eingeführt wird.

[0019] Zusätzlich zum Vernetzungsort-Monomer FO1, und optional Iod, enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Fluorelastomere copolymerisierte Einheiten anderer Monomere, wie zum Beispiel Fluorolefine, Fluorvinylether, Kohlenwasserstoff-Olefine und Vinylether.

[0020] Ein bevorzugtes Fluorelastomer enthält zusätzlich zu FO1 und optional Iod, copolymerisierte Einheiten zwischen 35 – 85 (bevorzugt 50 – 75) Mol-% VF_2 bezogen auf die Gesamtmole copolymerisierter Monomereinheiten im Fluorelastomer, 10 – 60 (bevorzugt 12 – 30) Mol-% Perfluor(vinylether) und 0 – 35 (bevorzugt 3,5 – 35) Mol-% TFE. Wenn weniger als 35 Mol-% VF_2 -Einheiten vorliegen, ist die Polymerisationsrate sehr langsam. Es kann außerdem keine gute Niedrigtemperaturflexibilität erreicht werden. Vinylidenfluorid-Konzentrationen über 85 Mol-% resultieren in Polymeren, die kristalline Domänen enthalten und durch schlechte Beständigkeit gegen Zusammendrückbarkeit bei niedriger Temperatur und reduzierter Flüssigkeitsbeständigkeit gekennzeichnet sind. Wenn weniger als 10 Mol-% Perfluor(vinylether) vorliegen, sind die Niedrigtemperatureigenschaften der Fluorelastomere ungünstig beeinflusst. Das Vorliegen copolymerisierter TFE-Einheiten ist zum Zweck des zunehmenden Fluorgehaltes wünschenswert, ohne die Niedrigtemperaturflexibilität übermäßig zu beeinträchtigen. Ein hoher Fluorgehalt fördert eine gute Flüssigkeitsbeständigkeit. Wenn TFE als ein Comonomer vorliegt, ist es bevorzugt in Mengen von mindestens 3,5 Mol-% copolymerisiert. Konzentrationen von TFE von 3,5 Mol-% oder größer führen in einigen Endgebrauchsanwendungen zu verbesserter Flüssigkeitsbeständigkeit. TFE-Konzentrationen über 35 Mol-% resultieren in etwas Polymer-Kristallinität, die sich auf die Zusammendrückbarkeit und Flexibilität bei niedriger Temperatur auswirkt.

[0021] Ein anderes bevorzugtes Fluorelastomer enthält, außer FO1 und optional Iod, copolymerisierte Einheiten zwischen 30 bis 70 Mol-% Tetrafluorethylen, 5 – 25 Mol-% Vinylidenfluorid und 15 bis 55 Mol-% eines

Kohlenwasserstoff-Olefins.

[0022] Ein drittes bevorzugtes Fluorelastomer enthält, außer FO1 und optional Iod, copolymerisierte Einheiten zwischen 10 und 40 (bevorzugt 20 – 40) Mol-% eines Kohlenwasserstoff-Olefins, 32 bis 60 Mol % Tetrafluorethylen und 20 bis 45 (bevorzugt 20 – 35) Mol-% eines Perfluor(vinylethers).

[0023] Perfluor(vinylether) (PVE), die zur Verwendung als Comonomere geeignet sind, schließen die der Formel



ein, worin R_f und R_f unterschiedliche lineare oder verzweigte Perfluoralkylengruppen von 2 – 6 Kohlenstoffatomen darstellen, m und n unabhängig für 0 – 10 stehen und R_f eine Perfluoralkylgruppe von 1 – 6 Kohlenstoffatom(en) darstellt.

[0024] Eine bevorzugte PVE-Klasse schließt Zusammensetzungen der Formel



ein, worin X für F oder CF_3 steht, n für 0 – 5 steht und R_f eine Perfluoralkylgruppe von 1 – 6 Kohlenstoffatom(en) darstellt.

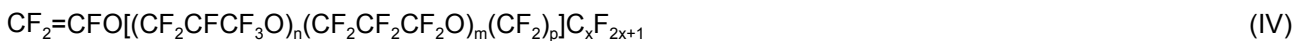
[0025] Eine bevorzugteste PVE-Klasse schließt die Ether ein, worin n für 0 oder 1 steht und R_f 1 – 3 Kohlenstoffatom(e) enthält. Beispiele dieser perfluorierten Ether schließen Perfluor(methylvinylether) und Perfluor(propylvinylether) ein. Andere nützliche Monomere schließen Verbindungen der Formel



ein, worin R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 – 6 Kohlenstoffatom(en) darstellt, m = 0 oder 1 ist, n = 0 – 5 ist, und Z = F oder CF_3 ist.

[0026] Bevorzugte Mitglieder dieser Klasse sind die, in denen R_f für C_3F_7 steht, m = 0 und n = 1 ist.

[0027] Zusätzliche Perfluor(vinyl)ether-Monomere schließen Verbindungen der Formel



ein, worin m und n unabhängig = 1 – 10 sind, p = 0 – 3 ist und x = 1 – 5 ist.

[0028] Bevorzugte Mitglieder dieser Klasse schließen Verbindungen ein, worin n = 0 – 1, m = 0 – 1 und x = 1 ist.

[0029] Beispiele anderer nützlicher Perfluor(vinylether) schließen



ein, worin n = 1 – 5, m = 1 – 3 und worin, bevorzugt, n = 1 ist.

[0030] Gemische aus den vorstehenden Perfluor(vinylethern) können auch verwendet werden.

[0031] Unter „Kohlenwasserstoff-Olefin“ versteht man ein C_2 - C_5 -Olefin, das keine C-F-Bindungen enthält. Beispiele solcher Olefine schließen Ethylen (E), Propen (P), Butylen-1 (B) und Isobutylen (iB) ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0032] Spezifische Beispiele von erfindungsgemäß nützlichen Fluorelastomeren schließen die ein, die copolymerisierte Einheiten von VF_2 /PMVE/TFE/FO1; VF_2 /TFE/P/FO1 und E/TFE/PMVE/FO1 aufweisen, sind aber nicht darauf beschränkt. Die Menge der in diesen copolymerisierten Einheiten vorliegenden Monomeren ist nach Anspruch 1 definiert.

[0033] Die erfindungsgemäß eingesetzten Fluorelastomer-Copolymere können unter Verwendung radikal-

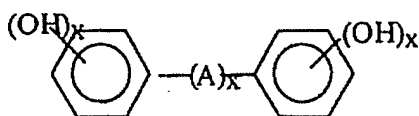
scher diskontinuierlicher oder halbkontinuierlicher oder kontinuierlicher radikalischer Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden. Sie können auch durch radikalische Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellt werden.

[0034] Wenn zum Beispiel ein kontinuierliches Emulsionsverfahren verwendet wird, werden die Polymere im Allgemeinen in einem kontinuierlich gerührten Tankreaktor hergestellt. Die Polymerisationstemperaturen können im Bereich von 40°C bis 145°C, bevorzugt 80°C bis 135°C bei Drücken von 1 bis 8 MPa liegen. Verweilzeiten von 20 bis 360 Minuten sind bevorzugt.

[0035] Die Bildung freier Radikale kann durch die Verwendung eines wasserlöslichen Initiators, wie zum Beispiel Ammoniumpersulfat, entweder durch thermische Zersetzung oder durch Reaktion mit einem Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Natriumsulfat, bewirkt werden. Ein inertes oberflächenaktives Mittel, wie zum Beispiel Ammoniumperfluorooctanoat, kann zur Stabilisierung der Dispersion, gewöhnlich zusammen mit dem Zufügen einer Base, wie zum Beispiel Natriumhydroxid oder eines Puffers, wie zum Beispiel Dinatriumphosphat zur Kontrolle des pH im Bereich von 3 bis 7 verwendet werden. Nicht zur Reaktion gebrachtes Monomer wird aus dem Reaktorabflusslatex durch Verdampfung bei reduziertem Druck entfernt. Das Polymer wird aus dem gestrippten Latex durch Koagulation zurückgewonnen. Koagulation kann zum Beispiel durch Reduktion des pH des Latex auf ca. 3 durch Zufügen von Säure, dann Zufügen einer Salzlösung, wie zum Beispiel einer wässrigen Lösung von Calciumnitrat, Magnesiumsulfat oder Kaliumaluminiumsulfat zu dem angesäuerten Latex bewirkt werden. Das Polymer wird vom Serum getrennt, dann mit Wasser gewaschen und anschließend daran getrocknet. Nach dem Trocknen kann das Produkt vernetzt werden.

[0036] Bei der Polymerisation können Kettenübertragungsmittel zur Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung der resultierenden Polymere verwendet werden. Beispiele von Kettenübertragungsmitteln schließen Isopropanol; Methylethylketon; Ethylacetat; Diethylmalonat; Isopentan; 1,3-Diiodperfluorpropan; 1,4-Diiodperfluorbutan; 1,6-Diiodperfluorhexan; 1,8-Diiodperfluoroctan; Methyleniodid; Trifluormethyliodid; Perfluor(isopropyl)iodid und Perfluor(n-heptyl)iodid ein. Wie vorstehend erwähnt wurde, kann die Polymerisation bei Anwesenheit von Iod-enthaltenden Kettenübertragungsmitteln in einem Polymer mit einem oder zwei Iodatomen pro Fluorelastomer-Polymerkette, gebunden an die Kettenenden (siehe zum Beispiel US 4,243,770 und US 4,361,678) resultieren. Diese Polymere können einen verbesserten Fluss und eine verbesserte Verarbeitbarkeit im Vergleich zu Polymeren aufweisen, die in Abwesenheit eines Kettenübertragungsmittels hergestellt werden. Im Allgemeinen werden bis zu ca. 1 Mol % Iod, chemisch gebunden an Fluorelastomerkettenenden, bevorzugt von 0,1 – 0,3 Mol-%, in das Polymer eingebaut.

[0037] Eine erfindungsgemäße Ausführungsform ist eine vernetzbare Zusammensetzung, welche die vorstehend beschriebenen Fluorelastomer-Copolymere und ein Polyhydroxy-Vernetzungsmittel umfasst. Jedwede der bekannten aromatischen Polyhydroxy-Vernetzungsmittel, die Beschleuniger für zufriedenstellende Vernetzungsraten benötigen, sind zur Verwendung mit den erfindungsgemäßen Fluorelastomeren geeignet. Das Vernetzungsmittel wird im Allgemeinen in Mengen von ca. 0,5 – 4 Gewichtsteilen pro hundert Gewichtsteilen Fluorelastomer (phr), gewöhnlich 1 – 2,5 phr zugefügt. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind Di-, Tri-, Tetrahydroxybenzene, Naphthalene, Anthracene und Bisphenole der Formel



worin A ein stabiles divalentes Radikal, wie zum Beispiel ein difunktionelles aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Radikal von 1 – 13 Kohlenstoffatomen(en) oder ein Thio-, Oxy-Carbonyl-, Sulfinyl- oder Sulfonyl-Radikal darstellt; A gegebenenfalls mit mindestens einem Chlor- oder Fluoratom substituiert wird; x für 0 oder 1 steht; n für 1 oder 2 steht und jedweder aromatische Ring der Polyhydroxy-Verbindung gegebenenfalls mit mindestens einem Chlor-, Fluor- oder Brom-Atom, einer -CHO-Gruppe oder einem Carboxyl- oder Acylradikal (z. B. einem -COR, worin R für OH oder eine C₁-C₈-Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylgruppe steht) substituiert wird. Es wird aus der die Bisphenole beschreibenden vorstehenden Formel verstanden werden, dass die -OH-Gruppen in jedweder Position (mit Ausnahme von Nummer eins) in einem der beiden Ringe gebunden werden können. Mischungen aus zwei oder mehr dieser Verbindungen können auch verwendet werden.

[0038] Unter Bezugnahme auf die im vorstehenden Abschnitt gezeigte Bisphenol-Formel kann sie, wenn A Alkylen darstellt, zum Beispiel Methylen, Ethylen, Chlorethylen, Fluorethylen, Difluorethylen, 1,3-Propen, 1,2-Propen, Tetramethylen, Chlortetramethylen, Fluortetramethylen, Trifluortetramethylen, 2-Methyl-1,3-propen, 2-Methyl-1,2-propen, Pentamethylen und Hexamethylen darstellen. Wenn A Alkyliden darstellt, kann sie

zum Beispiel Ethyliden, Dichlorethyliden, Difluorethyliden, Propyliden, Isopropyliden, Trifluorisopropyliden, Hexafluorisopropyliden, Butyliden, Heptachlorbutyliden, Heptafluorbutyliden, Pentyliden, Hexyliden und 1,1-Cyclohexyliden darstellen. Wenn A ein Cycloalkylen-Radikal darstellt, kann sie zum Beispiel 1,4-Cyclohexylen, 2-Chlor-1,4-cyclohexylen, 2-Fluor-1,4-cyclohexylen, 1,3-Cyclohexylen, Cyclopentyliden, Chlorcyclopentyliden, Fluorcyclopentyliden und Cycloheptylen darstellen. A kann weiter ein Arylen-Radikal, wie zum Beispiel m-Phenyliden, p-Phenyliden, 2-Chlor-1,4-phenyliden, 2-Fluor-1,4-phenyliden, o-Phenyliden, Methylphenyliden, Dimethylphenyliden, Trimethylphenyliden, Tetramethylphenyliden, 1,4-Naphthyliden, 3-Fluor-1,4-naphthyliden, 5-Chlor-1,4-naphthyliden, 1,5-Naphthyliden und 2,6-Naphthyliden darstellen. Bisphenol AF [4,4'-(Hexafluorisopropyliden)diphenol] stellt ein bevorzugtes Vernetzungsmittel dar.

[0039] Andere nützliche Vernetzungsmittel schließen Hydrochinon, Dihydroxybenzene, wie zum Beispiel Catechol, Resorcinol, 2-Methylresorcinol, 5-Methylresorcinol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon, 2-t-Butylhydrochinon und 1,5-Dihydroxynaphthalen ein.

[0040] Zusätzliche Polyhydroxy-Vernetzungsmittel schließen Alkalimetallsalze von Bisphenolanionen, quartäre Ammoniumsalze von Bisphenolanionen und quartäre Phosphoniumsalze von Bisphenolanionen, wie zum Beispiel die Salze von Bisphenol A und Bisphenol AF, ein. Spezifische Beispiele schließen das Dinatriumsalz von Bisphenol AF, das Dikaliumsalz von Bisphenol AF, das Mononatrium-Monokaliumsalz von Bisphenol AF und das Benzyltriphenylphosphoniumsalz von Bisphenol AF ein. Quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze von Bisphenolanionen und ihre Herstellung werden in US-Patenten 4,957,975 und 5,648,429 besprochen.

[0041] Derivatisierte Polyhydroxy-Verbindungen, wie zum Beispiel Trimethylsilylethern und -diestern sind außerdem auch nützliche Vernetzungsmittel. Beispiele von diesen Zusammensetzungen schließen Diester von Phenolen, wie zum Beispiel das Diacetat von Bisphenol AF, das Diacetat von Sulfonyldiphenol und das Diacetat von Hydrochinon ein.

[0042] Wenn die vernetzbaren Zusammensetzungen mit Polyhydroxy-Verbindungen vernetzt sind, schließen sie im Allgemeinen auch einen Vernetzungsbeschleuniger ein. Die nützlichsten Beschleuniger stellen quartäre Phosphoniumsalze, quartäre Alkylammoniumsalze oder tertiäre Sulfoniumsalze dar. Besonders bevorzugte Beschleuniger stellen n-Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, Tributylallylphosphoniumchlorid und Benzyltriphenylphosphoniumchlorid dar. Andere nützliche Beschleuniger schließen die in US-Patenten 5,591,804; 4,912,171; 4,882,390; 4,259,463 und 4,250,278 beschriebenen, wie zum Beispiel Tributylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Benzyltris(dimethylamino)phosphoniumchlorid; 8-Benzyl-1,8-diazabicyclo [5,4,0]-7-undecenoniumchlorid, $[(C_6H_5)_2S^+(C_6H_{13})][Cl^-]$ und $[(C_6H_{13})_2S(C_6H_5)]^+[CH_3CO_2]^-$ ein. Im Allgemeinen stellen Beschleuniger von ca. 0,2 phr eine wirksame Menge dar, und es werden bevorzugt ca. 0,35 – 1,5 phr bevorzugt.

[0043] Wenn quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze von Bisphenolen als Vernetzungsmittel verwendet werden, ist das Zufügen eines Vernetzungsbeschleunigers nicht notwendig.

[0044] Das Polyhydroxy-Vernetzersystem enthält auch eine Metallverbindung, die sich aus einem divalenten Metalloxid, wie zum Beispiel Magnesiumoxid, Zinkoxid, Calciumoxid oder Bleioxid oder einem divalenten Metallhydroxid oder einem Gemisch aus dem Oxid und/oder Hydroxid mit einem Metallsalz einer schwachen Säure, zum Beispiel einem Gemisch, enthaltend ca. 1 – 70 Gew.-% des Metallsalzes zusammensetzt. Unter den nützlichen Metallsalzen von schwachen Säuren befinden sich Barium-, Natrium-, Kalium-, Blei- und Calciumstearate, -benzoate, -carbonate, -oxalate und -phosphite. Die Menge der zugefügten Metallverbindung liegt im Allgemeinen bei ca. 1 – 15 phr, wobei ca. 2 – 10 Teile bevorzugt sind.

[0045] Andere Additive können in das Fluorelastomer zur Optimierung verschiedener physikalischer Eigenschaften kompondiert werden. Derartige Additive schließen Ruß, Stabilisatoren, Plastifiziermittel, Gleitmittel, Pigmente, Füllstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, die in der Regel bei der Perfluorelastomer-Kompondierung verwendet werden, ein. Jedwedes dieser Additive kann in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen inkorporiert werden, vorausgesetzt, das Additiv weist eine angemessene Stabilität für die beabsichtigten Gebrauchsbedingungen auf.

[0046] Ruß wird in Elastomeren als ein Mittel zum Ausgleich des Moduls der Zugfestigkeit, Dehnung, Härte, Abrasionsbeständigkeit, Leitfähigkeit und Verarbeitbarkeit der Zusammensetzungen verwendet. Ruß ist im Allgemeinen in Mengen von 5 – 60 phr nützlich.

[0047] In der Zusammensetzung können zusätzlich oder als Alternative Fluorpolymer-Füllstoffe vorliegen. Es

werden im Allgemeinen von 1 bis 50 phr eines Fluorpolymer-Füllstoffes verwendet, und bevorzugt liegen mindestens ca. 5 phr vor. Der Fluorpolymer-Füllstoff kann jedweder fein verteilte, leicht dispergierbare Fluorpolymer-Kunststoff sein, der bei der höchsten Temperatur, die bei der Fertigung und Vernetzung der Perfluorelastomer-Zusammensetzung verwendet wird, fest ist. Unter fest versteht man, dass der Fluorkunststoff wenn er teilweise kristallin ist, eine Kristallschmelztemperatur über der/den Verarbeitungstemperaturen) des/der Perfluorelastomers/Perfluorelastomere aufweist. Solch fein verteilte, leicht dispergierbare Fluorkunststoffe werden häufig als Mikropulver oder Fluoradditive bezeichnet. Mikropulver sind im Allgemeinen teilweise kristalline Polymere.

[0048] Eine bevorzugte Additivklasse schließt Molekularsiebe, insbesondere Zeolithe ein. Molekularsieb-Zeolithe stellen kristalline Aluminosilikate der Elemente der Gruppe IA und Gruppe IIA, wie zum Beispiel Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium ein. Chemisch werden sie durch die folgende empirische Formel dargestellt: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$, worin y für 2 oder größer steht, n die Kationenvaleanz darstellt und w das in den Poren des Zeoliths enthaltene Wasser darstellt. Im Handel erhältliche Beispiele dieser Zusammensetzungen schließen Molekularsieb 3A, Molekularsieb 4A, Molekularsieb 5A und Molekularsieb 13X ein, die alle von der Aldrich Chemical Co., Inc. Milwaukee, Wisconsin, erhältlich sind. Die Verwendung dieser Additivklasse verhindert das Verschwammen und verbessert in vielen Fällen das Wärmealtern von Vulkanisaten beim Pressvernetzen. Im Allgemeinen ist die Verwendung von 1 – 5 phr ausreichend.

[0049] Andere bevorzugte Additive schließen modifizierte Silan-beschichtete Mineralfüllstoffe ein. Unter "modifiziertem Silan" versteht man, dass das Silan mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, wie zum Beispiel eine Aminogruppe oder eine Epoxygruppe enthält. Die erfindungsgemäß verwendeten Mineralfüllstoffe sind bevorzugt etwas alkalisch, wie zum Beispiel Calciummetasilikate ($CaSiO_3$), besonders Wollastonit. Mit entweder einem Aminosilan oder einem Epoxysilan beschichteter Wollastonit ist besonders bevorzugt. Diese Verbindungen sind gewerblich von den Quarzwerken GmbH in Freschen, Deutschland, als Tremin[®]283 EST (mit Epoxysilan behandelte Wollastonit) und Tremin[®]283 AST (mit Aminosilan behandelte Wollastonit) erhältlich. Diese modifizierten, mit Silan beschichteten Mineralfüllstoffe verhindern das Verschwammen der Fluorelastomer-Zusammensetzung während der Pressvernetzung und beschleunigen auch die Vernetzungsrate. Im Allgemeinen sind ca. 5 bis 80 phr modifizierter, mit Silan beschichteter Füllstoff in diesen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nützlich, wobei 10 bis 60 phr bevorzugt sind.

[0050] Das Vernetzungsmittel, der Beschleuniger, das Metalloxid und andere Additive werden im Allgemeinen mittels eines internen Mischgerätes oder auf einer Gummimühle in das Polymer inkorporiert.

[0051] Die resultierende Zusammensetzung wird dann vernetzt, im Allgemeinen mittels Hitze und Druck, zum Beispiel durch Spritzpressen oder Spritzprägen.

[0052] Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen sind bei der Herstellung von Dichtungen, Schläuchen, Abdichtungen und anderen Formkomponenten nützlich. Solche Gegenstände werden im Allgemeinen durch Formen einer komponentierten Formulierung der vernetzbaren Zusammensetzung mit verschiedenen Additiven unter Druck, Vernetzung des Teils, und dann sein Aussetzen gegenüber einem Nachvernetzungszyklus hergestellt. Die vernetzten Zusammensetzungen weisen eine ausgezeichnete Flexibilität und Verarbeitbarkeit bei niedriger Temperatur wie auch eine ausgezeichnete thermische Stabilität und chemische Beständigkeit auf. Sie sind insbesondere nützlich in Applikationen, wie zum Beispiel Abdichtungen und Dichtungen, die eine gute Kombination von Ölbeständigkeit, Kraftstoffbeständigkeit und Flexibilität bei niedriger Temperatur, wie zum Beispiel in Kraftstoffinjektionssystemen, Kraftstoffleitungskonnektorsystemen und in anderen Abdichtungen zur automotiven Verwendung bei hoher und niedriger Temperatur aufweisen.

[0053] Die Erfindung wird nun anhand bestimmter Ausführungsformen erläutert, worin alle Teile und Prozentangaben, sofern nicht anderweitig angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent darstellen.

BEISPIELE

TESTVERFAHREN VERNETZUNGSMERKMALE

[0054] Sofern nicht anderweitig angegeben wird, wurden die Vernetzungsmerkmale unter Verwendung eines beweglichen Disk-Rheometers (MDR) 2000E von Alpha Technologies Ltd. unter Bedingungen gemessen, die ISO 6502 bei einer beweglichen Düsenfrequenz von 1,66 Hz, Oszillationsamplitude von $\pm 0,5^\circ$, Temperatur von $180^\circ C$, Probengröße von 7 – 8 g, und die Dauer des Tests betrug 12 Minuten. Die folgenden vernetzten Parameter wurden aufgezeichnet:

M_H : Maximales Drehmomentniveau, in Einheiten von dN·m

M_L : Minimales Drehmomentniveau, in Einheiten von dN·m

Delta M: Unterschied zwischen dem maximalen und minimalen Drehmoment, in Einheiten von dN·m

t_{s2} : Minuten bis zu einem Anstieg von 2,26 dNm über M_L ,

tc50: Minuten bis zu 50% des maximalen Drehmoments

tc90: Minuten bis zu 90% des maximalen Drehmoments.

[0055] Fluorolefin A (1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1-octen [$C_4F_9-CH_2CF_2-CH=CF_2$]) wurde auf die folgende Weise hergestellt:

In ein 1300 ml fassendes Edelstahlschüttelrohr wurde Perfluorbutyliodid (346 g, 1,0 mol) und Vinylidenfluorid (86,4 g, 1,35 mol) eingespeist. Das Rohr wurde abgedichtet und dann 15 Stunden bei 230°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt aus drei Rohren destilliert und in drei Fraktionen getrennt. Die erste Fraktion wies einen Siedepunkt von 41 – 42°C bei einem Druck von 40 mmHg auf. Diese Fraktion stellte hochreines 1-Iod-1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,6-undecafluorhexan [$C_4F_9-CH_2CF_2-I$] (525 g) dar. Die zweite Fraktion wies einen Siedepunkt von 48 – 50°C bei 25 mmHg auf und wurde als ein Gemisch aus $C_4F_9-CH_2CF_2-I$ und $C_4F_9-CH_2CF_2-CH_2CF_2-I$ (105 g) (Molverhältnis 2 1) identifiziert. Die dritte Fraktion wies einen Siedepunkt von 74 – 82°C bei 25 mmHg auf. Diese Fraktion stellte hochreines 1-Iod-1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctan [$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CF_2-I$] (450 g) dar. Es blieben in der Blase höhere oligomere Rückstandsprodukte [$C_4F_9-(CH_2CF_2)_n-I$, worin n 3 oder größer ist) ohne Isolierung zurück.

[0056] Die $C_4F_9-CH_2CF_2-CH_2CF_2-I$ -Verbindung wies die folgenden NMR-Spektren auf:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3,40 (m, 2H), 2,82 (m, 2H) und ^{19}F -NMR: (376,80 MHz, $CDCl_3$): -81,5 (m, 3F), -88,6 (m, 2F), -113,0 (m, 2F), -124,7 (s, 2F), -126,3 (m, 2F), -39,2 (m, 2F, $-CF_2I$).

[0057] Ein Rundkolben wurde mit einem Gemisch aus $C_4F_9-CH_2CF_2-CH_2CF_2-I$ (180 g, 0,38 mol) und Lithiumchlorid (23,9 g, 0,56 mol) in wasserfreiem N,N-Dimethylformamid-Lösungsmittel (DMF, 160 ml) beschickt. Der Kolben mit dem Gemisch wurde die gesamte Reaktion über kräftig gerührt. Es wurde ein Vakuum (220 – 240 mmHg) aufgebracht, und das Gemisch wurde über den Verlauf von 1 – 2 Stunden langsam bis auf 140°C erhitzt. Eine flüchtige Komponente wurde während dieser Erhitzungsperiode abdestilliert. Sie wurde in einer Kühlfalle gesammelt. Die Redestillation erbrachte das gewünschte 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1-octen-Produkt, [$C_4F_9-CH_2CF_2-CH=CF_2$], als eine klare farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 80 – 82°C bei 230 mmHg. Die Ausbeute betrug 86 g (65,4%).

[0058] Die NMR-Spektralinformation für das Produkt war wie folgt: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,78 (m, 1H), 2,87 (m, 2H); ^{19}F -NMR: (376,89 MHz, $CDCl_3$): -74,4 (m, 1F), -78,1 (m, 1F), -81,6 (m, 3F), -84,6 (m, 2F), -113,5 (s, br, 2F), -125,0 (s, br, 2F), -126,3 (m, 2F); IR: 1775 cm^{-1} (rein).

[0059] Fluorolefin B (1,1,3,3,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen [$C_2F_5-CH_2CF_2-CH=CF_2$]) wurde auf die folgende Weise hergestellt.

[0060] Ein Edelstahlschüttelrohr wurde mit Pentafluorethyljodid (210 g, 0,85 mol) und Vinylidenfluorid (55 g, 0,86 mol) beschickt. Das Rohr wurde abgedichtet und dann 35 Stunden bei 200°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt aus zwei dieser Rohre destilliert und in zwei Fraktionen getrennt. Material, das sich während der Destillation in einer Kühlfalle ansammelte, wies einen Siedepunkt von 13°C (125 g) auf und wurde als nicht zur Reaktion gebrachtes Pentafluorethyljodid identifiziert. Die Fraktion des ersten Produktes, das gesammelt wurde, wies einen Siedepunktbereich von 73 – 74°C bei einem Druck von 760 mmHg auf. Es wurde als hochreines 1-Iod-1,1,3,3,4,4,4-Heptafluorbutan [$C_2F_5-CH_2CF_2-I$] (145 g, 38% Ausbeute bezogen auf das zurückgewonnene Ausgangsmaterial) identifiziert. Die zweite Fraktion wies einen Siedepunkt von 78 – 79°C bei 75 mmHg auf und war hauptsächlich $C_2F_5-CH_2CF_2-CH_2CF_2-I$ (116 g, 26% Ausbeute bezogen auf das zurückgewonnene Ausgangsmaterial). Es lagen auch höhere oligomere Rückstandsprodukte ($C_2F_5-(CH_2CF_2)_n-I$ vor, worin n mindestens 3 ist), das in der Destillationsblase zurückblieb.

[0061] Die NMR-Spektren von $C_2F_5-CH_2CF_2-CH_2CF_2-I$ waren wie folgt: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3,39 (Quintett, J = 15,4 Hz, 2H), 2,79 (m, 2H); ^{19}F -NMR: (376,89 MHz, $CDCl_3$): -86,7 (s, 3F), -89,0 (m, 2F), -116,7 (m, 2F), -39,2 (m, 2F, $-CF_2I$).

[0062] Ein Rundkolben wurde mit einem Gemisch aus 1-Iod-1,1,3,3,5,5,6,6,6-Nonafluorhexan [$C_2F_5-CH_2CF_2-CH_2CF_2-I$] (97 g, 0,26 mol) und Lithiumchlorid (16 g, 0,376 mol) in wasserfreiem N,N-Dimethylformamid-Lösungsmittel (DMF, 120 ml) beschickt. Das Gemisch wurde die gesamte Reaktion über kräftig gerührt. Es wurde ein Vakuum aufgebracht (210 – 220 mmHg), und das Gemisch wurde dann über eine Zeitspan-

ne von 1 – 2 Stunden langsam bis auf 125°C erhitzt. Die flüchtige Komponente, die während dieser Erhitzungsperiode abdestilliert wurde, wurde in einer Kühlfalle gesammelt. Die Redestillation erbrachte das 1,1,3,3,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen-Produkt, $[C_2F_5-CH_2CF_2-CH=CF_2]$, als eine klare farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 72 – 74°C (bei einem Druck von 760 mmHg) und einer Ausbeute von 36 g (56%).

[0063] Die NMR-Spektren des Produktes folgen: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,77 (m, 1H), 2,84 (m, 2H); ^{19}F -NMR: (376,89 MHz, $CDCl_3$): -74,3 (m, 1F), -78,0 (m, 1F), -84,9 (m, 2F), -86,7 (s, br, 3F), -117,2 (m, 2F); IR: 1775 cm^{-1} (rein).

[0064] Polymer A (enthaltend copolymerisierte Einheiten von $VF_2/PMVE/TFE/C_4F_9-CH_2CF_2-CH=CF_2$) wurde auf die folgende Weise hergestellt:

Ein 4 Liter fassender Polymerisationsreaktor wurde mit deionisiertem Wasser (2000 ml), Dinatriumphosphat-Heptahydrat (15 g), Ammoniumperfluorooctanoat (3,9 g) und 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1-oceten-Monomer (19 g) beschickt. Der Reaktor wurde abgedichtet. Sauerstoff wurde aus dem Reaktor durch Evakuieren und dann Spülen mit Stickstoffgas entfernt. Das letztere Verfahren wurde dreimal wiederholt. Der Reaktor wurde dann mit einem Monomer-Gasgemisch aus TFE (10 g/h), VF_2 (320 g/h) und PMVE (670 g/h) beschickt, bis der Druck 200 psi (1,38 MPa) erreichte. Die Temperatur des Reaktorinhalts wurde auf 80°C eingestellt, und der Inhalt wurde mit einem mechanischen Rührer bei 200 U/min gerührt. Dann wurde dem Reaktor eine Lösung aus Ammoniumpersulfat-Initiator (2,0 Gew. % in Wasser, 18 ml) zugefügt. Als ein Druckabfall (aufgrund des Verbrauchs von Monomeren in der Polymerisationsreaktion) beobachtet wurde, wurde die Monomer-Gaseinspeisung auf ein Gemisch aus TFE (36 g/h), VF_2 (216 g/h) und PMVE (140 g/h) geschaltet. Die gasförmige Monomer-Fließrate wurde dann kontrolliert, um auf diese Weise einen Reaktordruck von 200 psi (1,38 MPa) aufrechtzuerhalten, während eine wässrige Ammoniumpersulfat-Lösung (2,0 Gew. %) bei einer Rate von 0,2 ml/min gleichzeitig an den Reaktor gespeist wurde. Die Polymerisation wurde terminiert, nachdem insgesamt 709 g gasförmiges Monomer in den Reaktor gespeist worden waren. Der resultierende Fluorelastomerlatex wurde aus dem Reaktor entfernt, und das Polymer wurde dann durch Zufügen einer Lösung aus Magnesiumsulfat koaguliert. Koaguliertes Polymer wurde durch Filtration gesammelt, gründlich mit warmem (70°C) deionisiertem Wasser gewaschen und dann in einem Luftofen bei 80°C getrocknet. Dieses Fluorelastomer-Polymer wies, wie anhand der Differenzialscanningkalometrie (DSK) bestimmt wurde, eine T_g von -28,8°C auf. Die Zusammensetzung des Polymers wurde mittels Infrarotspektroskopie und ^{19}F -NMR (in Hexafluorbenzen bei 80°C) analysiert, und es wurde ermittelt, dass sie 75,62 Mol-% VF_2 , 5,48 Mol-% TFE, 18,47 Mol-% PMVE und 0,438 Mol-% $C_4F_9-CH_2CF_2-CH=CF_2$ betrug. Dies entspricht 56,24 Gew. % VF_2 , 6,37 Gew.-% TFE, 35,63 Gew.-% PMVE und 1,76 Gew.-% $C_4F_9-CH_2CF_2-CH=CF_2$.

[0065] Polymer (enthaltend copolymerisierte Einheiten von $VF_2/PMVE/TFE/C_2F_5-CH_2CF_2-CH=CF_2$) wurde auf die folgende Weise hergestellt:

Ein 4 Liter fassender Polymerisationsreaktor wurde mit deionisiertem Wasser (2000 ml), Dinatriumphosphat-Heptahydrat (18 g), Ammoniumperfluorooctanoat (3,9 g) und 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluor-1-hexen-Monomer (25 g) beschickt. Der Reaktor wurde abgedichtet. Sauerstoff wurde durch drei Evakuierungszyklen, gefolgt durch Spülen mit Stickstoff aus dem Reaktor entfernt. Der Reaktor wurde dann mit einem Monomer-Gasgemisch aus TFE (15 g/h), VF_2 (300 g/h) und PMVE (670 g/h) beschickt, bis der Druck 190 psi (1,31 MPa) erreichte. Der Reaktorinhalt wurde bei einer Temperatur von 80°C aufrechterhalten, und der Inhalt wurde mit einem mechanischen Rührer bei 200 U/min gerührt. Eine Lösung aus Ammoniumpersulfat-Initiator (2,0 Gew.-% in Wasser, 15 ml) wurde dann in den Reaktor eingeführt. Nach Beobachtung eines Druckabfalls wurde die Monomer-Gaseinspeisung auf ein Gemisch aus TFE (41 g/h), VF_2 (204 g/h) und PMVE (140 g/h) geschaltet. Die Gas-Monomer-Einspeisungsrate wurde dann so kontrolliert, um einen konstanten Reaktordruck von 190 psi (1,31 MPa) aufrechtzuerhalten, während eine wässrige Ammoniumpersulfat-Lösung (2,0 Gew. %) bei einer Rate von 0,2 ml/min gleichzeitig an den Reaktor gespeist wurde. Die Polymerisation wurde terminiert, nachdem insgesamt 755 g gasförmiges Monomer in den Reaktor gespeist worden waren. Der resultierende Fluorelastomerlatex wurde aus dem Reaktor entfernt und wurde dann durch Zufügen einer wässrigen Lösung aus Magnesiumsulfat koaguliert. Koaguliertes Polymer wurde durch Filtration gesammelt, gründlich mit warmem (70°C) deionisiertem Wasser gewaschen und dann in einem Luftofen bei 80°C getrocknet. Dieses Polymer wies eine T_g von -30,14°C auf. Die Zusammensetzung des Polymers wurde mittels Infrarotspektroskopie und ^{19}F -NMR (in Aceton-d₆ bei Umgebungstemperatur) analysiert, und es wurde ermittelt, dass sie 74,56 Mol-% VF_2 , 6,95 Mol-% TFE, 18,34 Mol-% PMVE und 0,143 Mol-% $C_2F_5-CH_2CF_2-CH=CF_2$ betrug. Letzteres entspricht 55,83 Gew. % VF_2 , 8,13 Gew.-% TFE, 35,62 Gew. % PMVE und 0,41 Gew. % $C_2F_5-CH_2CF_2-CH=CF_2$.

[0066] Kontrollpolymer A (enthaltend nur copolymerisierte Einheiten von $VF_2/PMVE/TFE$, d. h. kein Vernetzungsort-Monomer) wurde auf die folgende Weise hergestellt:

Eine wässrige Lösung bestehend aus 2,77 g/h Ammoniumpersulfat, 0,80 g/h Natriumhydroxid und 2,25 g/h

Ammoniumperfluorooctanoat in deionisiertem Wasser wurde bei einer Rate von 4 l/h an einen 2 l fassenden Reaktor gespeist. Der Reaktor wurde evakuiert und wie vorstehend mit Stickstoff gespült. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion durch Einführen eines gasförmigen Monomergemischs bestehend aus 320,6 g/h TFE, 389,5 g/h VF_2 und 477,4 g/h PMVE initiiert. Nach 1,5 Stunden wurde die Abflussdispersion für 7 Stunden gesammelt. Wenn die Abfluss-Polymerdispersion von den Rückstandsmonomeren getrennt wurde, wies sie einen pH von 3,2 auf und enthielt 22,6 Gew. % Feststoffe. Das Fluorelastomer wurde durch Koagulation wie für Polymer A beschrieben isoliert. Das filtrierte und gewaschene Polymer wurde in einem Lufternen bei ca. 50 – 65°C auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% getrocknet. Es wurden ca. 7,9 kg Polymer bei einer Gesamtumwandlung von 98% zurückgewonnen. Das Polymer, das sich aus 27,29 Gew.-% TFE-Einheiten, 33,30 Gew. % VF_2 -Einheiten und 39,41 Gew. % PMVE-Einheiten zusammensetzte, wies eine inhärente Viskosität von 0,88 dl/g, die bei 30°C in Methylethylketon gemessen wurde und eine Mooney-Viskosität, ML-10 (121°C) von 100 auf.

BEISPIEL 1

[0067] Proben von Polymer A, Polymer B und Kontrollpolymer A wurden auf einer Zweiwalzen-Gummimühle mit den in Tabelle 1 ersichtlichen Komponenten compoundiert. Vernetzungsmerkmale, gemessen nach dem vorstehend beschriebenen Testverfahren, werden auch in Tabelle I berichtet.

[0068] Kontrollpolymer A, das kein FO1-Vernetzungsort-Monomer enthielt, wies im Wesentlichen keine Vernetzungsresponse auf.

[0069]

TABELLE I

Formulierung	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Kontrolle
Polymer A	100	100			
Polymer B			100	100	
Kontrollpolymer A					100
Tremin [®] 283 600EST ¹	45	45	45	45	
MT Ruß ²	2,5	2,5	2,5	2,5	10
Calciumhydroxid ³	6	6	6	3	2
MgO ⁴	3	3	3	2	2
Molekularsieb 13X	3			3	
VPA Nr. 2 ⁵	1	1	1	1	0,5
TBAHS ⁶	0,5	0,5	0,5	0,5	1
Bisphenol AF ⁷	2	2	2	2	2
Vernetzungsmerkmale					
M _L , dNm	7,71	7,33	6,68	7,93	-
M _H , dNm	25,74	26,76	29,25	18,56	-
Delta M, dNm	18,03	19,43	22,57	10,63	0,6
t ₂ , Minuten	1,28	1,01	1,18	2,22	-
tc50, Minuten	2,13	1,65	2,62	6,52	-
tc90, Minuten	3,71	3,61	6,6	10,97	-

¹Calcium-meta-silikat behandelt mit Aminosilan (erhältlich von den Quarzwerken GmbH, Freschen, Deutschland)

²Thermax FF N 990 mittlerer Thermalruß (erhältlich von Lehmann & Voss Co.)

³Rhenofit CF (erhältlich von Bayer)

⁴Elastomeg[®] 170 (erhältlich von Morton Performance Chemicals, Inc.)

⁵Reiskleiwachs (erhältlich von DuPont Dow Elastomers L.L.C.)

⁶Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (erhältlich von DuPont Dow Elastomers L.L.C.)

⁷4,4'(Hexafluorisopropyliden)diphenol (erhältlich von DuPont Dow Elastomers L.L.C.)

Patentansprüche

1. Vernetzbare Zusammensetzung umfassend:

A. Ein Fluorelastomer bestehend weitgehend aus (1) copolymerisierten Einheiten von 0,05 – 4 Mol-% eines Fluorolefins der Formel $R_f-(CH_2CF_2)_nCH=CF_2$, worin R_f eine C₁-C₆-Perfluoralkylgruppe oder eine C₁-C₆-Perfluoralkoxygruppe darstellt und n für eine ganze Zahl von 1 – 3 steht; (2) 0 – 1 Mol-% Iod chemisch gebunden an Fluorelastomer-Kettenenden; und (3) copolymerisierten Einheiten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus

(i) 35 – 85 Mol-% Vinylidenfluorid, 10 – 60 Mol-% Perfluor(vinylether), 0 – 35 Mol-% Tetrafluorethylen;

(ii) 30 bis 70 Mol-% Tetrafluorethylen, 5 – 25 Mol-% Vinylidenfluorid und 15 – 55 Mol-% eines Kohlenwasserstoff Olefins mit keinen C-F-Bindungen; und

(iii) 10 bis 40 Mol-% eines Kohlenwasserstoff-Olefins mit keinen C-F-Bindungen, 32 bis 60 Mol-% Tetrafluorethylen und 20 bis 45 Mol-% eines Perfluor(vinylethers);

B. ein Polyhydroxy-Vernetzungsmittel:

C. einen Vernetzungsbeschleuniger; und

D. ein Metalloxid oder Metallhydroxid.

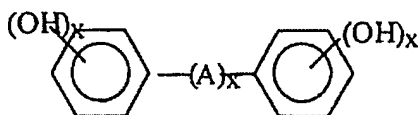
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Fluorelastomer weitgehend aus copolymerisierten Einheiten von 35 – 85 Mol-% Vinylidenfluorid, 10 – 60 Mol-% Perfluor(methylvinylether), 0 – 35 Mol-% Tetrafluor-

ethylen, 0 – 1 Mol-% Iod chemisch gebunden an Fluorelastomer-Kettenenden und 0,05 – 4 Mol-% eines Fluorolefins besteht, wobei das Fluorolefin aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1-octen; 1,1,3,3,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen; und 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluor-1-decen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Fluorelastomer weitgehend aus copolymerisierten Einheiten von 30 bis 70 Mol-% Tetrafluorethylen, 5 – 25 Mol-% Vinylidenfluorid, 15 – 55 Mol-% Propen, 0 – 1 Mol-% Iod chemisch gebunden an Fluorelastomer-Kettenenden und 0,05 – 4 Mol-% eines Fluorolefins besteht, wobei das Fluorolefin aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1-octen; 1,1,3,3,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen; und 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluor-1-decen.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Fluorelastomer weitgehend aus copolymerisierten Einheiten von 10 bis 40 Mol-% Ethylen, 2 bis 60 Mol-% Tetrafluorethylen, 20 bis 45 Mol-% Perfluor(methylvinylether), 0 – 1 Mol-% Iod chemisch gebunden an Fluorelastomer-Kettenenden und 0,05 – 4 Mol-% eines Fluorolefins besteht, wobei das Fluorolefin aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1-octen; 1,1,3,3,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen; und 1,1,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluor-1-decen.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polyhydroxy-Vernetzungsmittel ein Vernetzungsmittel darstellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus i) Dihydroxy-, Trihydroxy- und Tetrahydroxy-benzenen, -naphthalenen und -anthracenen; ii) Bisphenolen der Formel



worin A ein stabiles zweiwertiges Radikal darstellt; x für 0 oder 1 steht; und n für 1 oder 2 steht; iii) Dialkalisalzen der Bisphenole, iv) quartären Ammonium- und Phosphoniumsalzen der Bisphenole, v) tertiären Sulfoniumsalzen der Bisphenole und vi) Estern der Bisphenole.

6. Vernetzbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Vernetzungsbeschleuniger aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus quartären Ammoniumsalzen, tertiären Sulfoniumsalzen und quartären Phosphoniumsalzen.

7. Vernetzbare Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin der Vernetzungsbeschleuniger aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus i) quartären Ammoniumsalzen des Polyhydroxy-Vernetzungsmittels (B), ii) quartären Phosphoniumsalzen des Polyhydroxy-Vernetzungsmittels (B) und iii) tertiären Sulfoniumsalzen des Polyhydroxy-Vernetzungsmittels (B).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen