

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148061 B



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 1351/76

(51) Int.Cl.4: C 08 L 27/12

(22) Indleveringsdag: 26 mar 1976

(41) Alm. tilgængelig: 28 sep 1976

(44) Fremlagt: 18 feb 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 mar 1975 US 562648

(71) Ansøger: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; Wilmington, US.

(72) Opfinder: David \*Apotheker; US, Paul Joseph \*Krusic; US.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) Termohærdelige masser på basis af fluorholdige  
copolymerer

0

Nærværende opfindelse angår termohærdelige masser på basis af fluorholdige copolymerer, der er anvendelige ved fremstillingen af hærdede fluorpolymer-genstande.

I de industrier, der fremstiller og anvender fluor-  
5 elastomere og fluorpolymer-plastmaterialer, er der et behov for polymerer materialer af denne type, som er lette og økonomiske at hærde (tværbinde eller vulkanisere), og dette gælder især til anvendelser, hvor det er ønsket at opnå et produkt med god modstandsevne mod beskadigelse af varme, opløsningsmidler og/eller korroderende kemikalier.  
10 En god krybningsresistens er også ofte en vigtig egenskab.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der en hidtil ukendt termohærdelig masse på basis af fluorholdige copolymerer, som efter hærkning udviser frem-  
15 ragende fysiske egenskaber, såsom trækstyrke, brudforlængelse og modul, der ikke er opnåelige for tidligere kendte masser af lignende art. Dette skyldes primært, at denne hidtil ukendte termohærdelige masse indeholder en copolymer, hvis interpolymeriserede enheder indeholder op  
20 til 3 mol% af enheder, der er afledet fra en bromholdig olefin, og i en sådan mængde, at der er tilstrækkeligt af sådanne enheder til stede til at give mindst 0,05 vægt% brom i copolymeren.

Den foreliggende opfindelse angår således en termohærdelig masse indeholdende en fluorholdig copolymer og  
25 et peroxid-hærdemiddel samt eventuelt mellem ca. 1 og ca. 15%, beregnet på vægten af nedennævnte komponent (A), af et oxid eller hydroxid af et divalent metal, og eventuelt mellem ca. 0,5 og ca. 10%, beregnet på vægten af nedennævnte  
30 komponent (A), af en polyumættet forbindelse, der er i stand til at samvirke med det nævnte peroxid til tilvejebringelse af en i praksis anvendelig hærkning, hvilken termohærdelig masse er ejendommelig ved, at den indeholder

(A) en copolymer, hvis interpolymeriserede enheder i hovedsagen består af

(1) op til 3 mol% af enheder afledet fra en bromhol-

0

dig olefin, idet der er tilstrækkeligt af sådanne enheder til stede til at give mindst 0,05 vægt% brom i copolymeren, og

5

(2) tilstrækkeligt af enheder afledet fra en af de nedenfor anførte komponenter (2.1) og (2.2) til at udgøre den resterende del af copolymeren:

10

(2.1) mindst én fluorholdig monomer, der er copolymeriserbar med komponent (1), og som indeholder 2-7 carbonatomer, ingen bromatomer og mindst lige så mange fluoratomer som carbonatomer, eller

15

(2.2) mellem ca. 50 og ca. 99 mol% tetrafluorethylen, mellem ca. 1 og ca. 50 mol% af et olefinisk  $C_2-C_4$ -carbonhydrid og mellem 0 og ca. 30 mol% vinylidenfluorid, og

(B) mellem ca. 0,5 og ca. 10% af et organisk peroxid, beregnet på vægten af komponent (A).

20

Som copolymer i den her omhandlede masse foretrakkes der de i det følgende anførte. Den bromholdige olefin, der anvendes til dannelsen af enhederne i komponent (1) i copolymeren til denne masse, er fortrinsvis bromtrifluorethylen eller 4-brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 eller en blanding af disse to forbindelser. Med betegnelsen "bromholdig olefin" menes en olefin, hvori mindst ét hydrogenatom er erstattet med et bromatom, og eventuelt et eller flere af de øvrige hydrogenatomer er erstattet med et atom af et andet halogen, fortrinsvis fluor. Nogle forbindelser af denne type fås i handelen, mens andre kan fremstilles efter kendte metoder, f.eks. som angivet af Tarrant og Tunden i 34 J. Org. Chem. 864 (1969) og af Fainberg og Miller i 79 JACS 4170 (1957). Andre bromholdige olefiner, som foruden de to ovenfor nævnte er copolymeriserbare med de monomere, der anvendes til dannelsen af komponent(2)-enhederne i copolymeren, og anvendelige til dannelsen af komponent-(A-1)-enhederne, er f.eks. vinylbromid, 1-brom-2,2-difluorethylen, perfluorallylbromid, 4-brom-1,1,2-trifluorbuten, 4-brom-1,1,3,3,4,4-hexafluorbuten, 4-brom-3-chlor-1,1,3,4,4-pen-

35

0

tafluorbuten, 6-brom-5,5,6,6-tetrafluorhexen, 4-bromperfluorbuten-1 og 3,3-difluorallylbromid.

5

Almindeligvis er det at foretrække, at der er tilstrækkeligt af komponent(A-1)-enhederne til stede til at give mellem ca. 0,3 og ca. 1,5 vægt% brom i copolymeren.

Det skal bemærkes, at (1) og (2) er komponenter i den betydning, at de er bestanddele (i copolymeriseret form) i den fluorholdige copolymer.

10

Som angivet i indledningen kan de komponent(2)-enheder i copolymeren (A), der anvendes i massen, være afledt fra en speciel type fluorholdige monomere (for nemheds skyld refereret til som komponent 2.1), eller komponent(2)-enhederne kan være afledet fra en speciel blanding (refereret til som komponent 2.2) af tetrafluorethylen, et olefinisk carbonhydrid og eventuelt vinylidenfluorid.

15

I en foretrukket udførelsesform er komponenten 2.1 sammensat af enheder stammende fra tetrafluorethylen og perfluoralkyl-perfluorvinyl-ether, hvori alkylgruppen indeholder 1-5 carbonatomer. Denne ether er fortrinsvis perfluormethylperfluorvinyl-ether. I nogle af de bedste eksempler på denne type af masser er den fluorholdige copolymer en fluor-elastomer, hvori tetrafluorethylen-indholdet i komponent 2.1 er mellem ca. 50 og ca. 80 mol% og ether-indholdet er mellem ca. 20 og ca. 50 mol%.

20

25

I en anden foretrukken form for massen er komponenten 2.1 sammensat af enheder stammende fra vinylidenfluorid, mindst én dermed copolymeriserbar, fluorholdig olefin og eventuelt en perfluoralkyl-perfluorvinyl-ether med 1-5 carbonatomer i alkylgruppen. Særlig at foretrække for denne type masser er det, at den fluorholdige copolymer er en fluor-elastomer, hvori komponenten 2.1 er sammensat af enheder afledt fra enhver af kombinationerne

30

35

vinylidenfluorid og hexafluorpropylen eller pentafluorpropylen, vinylidenfluorid, tetrafluorethylen og hexafluorpropylen eller pentafluorpropylen, eller vinyliden-

0

denfluorid, en perfluoralkyl-perfluorvinyl-ether som den nævnte og mindst én af forbindelserne hexafluorpropylen og tetrafluorethylen.

5 Komponenten 2.1 i en sådan fluor-elastomer kan f.eks. være sammensat af mellem ca. 30 og ca. 70 vægt% vinylidenfluorid-enheder og mellem ca. 30 og ca. 70 vægt% hexafluorpropylen-enheder. En anden sådan fluor-elastomer har en komponent 2.1 sammensat af mellem ca. 25 og ca. 70 vægt% vinylidenfluorid-enheder, mellem ca. 19 og ca. 60 vægt% hexafluorpropylen-enheder og mellem ca. 3 og ca. 35 vægt% tetrafluorethylen-enheder, eller den kan være sammensat af enheder afledet fra (på vægt%-basis) mellem ca. 4 og ca. 15% tetrafluorethylen, mellem ca. 48 og ca. 65% vinylidenfluorid, mellem ca. 8 og ca. 23% hexafluorpropylen og mellem ca. 17 og ca. 30%  
10 af en perfluoralkyl-perfluorvinyl-ether, hvori alkylgruppen indeholder 1-5 carbonatomer. Komponent (2.1) kan også være sammensat af enheder afledet fra (på mol%-basis) mellem ca. 10 og ca. 85% vinylidenfluorid, mellem ca. 2 og ca. 50% af den nævnte perfluoralkyl-perfluorvinyl-ether og mellem ca.  
15 3 og ca. 80% af en komponent bestående af hexafluorpropylen og/eller tetrafluorethylen, eller der kan anvendes chlortrifluorethylen som den fluorholdige olefin i komponenten (2.1). Komponent 2.1 kan også bestå af tetrafluorethylen alene eller vinylidenfluorid alene til anvendelser, hvor det ikke  
20 er nødvendigt, at den fluorholdige copolymer er en fluor-elastomer.

Som allerede nævnt kan komponent(2)-enhederne fra copolymeren i den omhandlede masse også være afledet fra den specielle blanding (tetrafluorethylen, olefinisk carbonhydrid  
25 og eventuelt vinylidenfluorid), der er omtalt som komponent (2.2). Denne komponent kan f.eks. være sammensat af (enheder afledet fra) mellem ca. 50 og ca. 99 mol% tetrafluorethylen og mellem ca. 1 og ca. 50 mol% propylen, men den kan også være sammensat af mellem ca. 1 og ca. 30 mol% vinylidenfluorid-  
30 -enheder, mellem ca. 50 og ca. 98 mol% tetrafluorethylen og

0 mellem ca. 1 og ca. 48 mol% propylen, eller den kan være sam-  
mensat af mellem ca. 50 og ca. 65 mol% tetrafluorethylen-en-  
heder, mellem ca. 5 og ca. 26 mol% vinylidenfluorid-enheder  
og mellem ca. 20 og ca. 45 mol% propylen-enheder. I det sidst-  
5 nævnte tilfælde kan propylenen erstattes med buten-1 eller en  
blanding af mellem ca. 0,1 og ca. 50 mol% ethylen eller iso-  
butylen og mellem ca. 50 og ca. 99,9 mol% propylen eller bu-  
ten-1 eller en blanding af ca. 50 mol% ethylen og ca. 50 mol%  
isobutylen.

10 Til fremstilling af de fluorholdige copolymerer er det  
at foretrække, at reaktionsblandingen af monomer-komponenter  
også indeholder en frit radikal-initiator, og at den copolymer-  
dannende reaktion udføres som en frit radikal-emulsionspolymeri-  
sationsreaktion. Blandt de mest velegnede frit radikal-initia-  
15 torer til anvendelse i en sådan reaktion kan nævnes ammonium-  
persulfat, natriumpersulfat, kaliumpersulfat eller en blanding  
af to eller flere af disse forbindelser. Anvendelige er imid-  
lertid også andre vandopløselige uorganiske peroxidforbindelser  
som f.eks. natrium-, kalium- og ammoniumperphosphater, -perbo-  
20 rater og -percarbonater. Initiatoren kan anvendes i kombina-  
tion med et reduktionsmiddel såsom natrium-, kalium- eller am-  
moniumsulfid, -bisulfid, -metabisulfid, -hyposulfid, -thiosul-  
fat, -phosphit eller -hypophosphit eller i kombination med  
et ferro-, cupro- eller sølvsalt eller en anden let oxiderbar  
25 metalforbindelse. Kendte organiske frit radikal initiatorer  
kan også anvendes, fortrinsvis sammen med et passende overfla-  
deaktivt middel såsom natriumlaurylsulfat eller ammoniumper-  
fluorooctanoat, idet det overfladeaktive middel kan vælges  
blandt dem, der vides at være anvendelige til fremstilling  
30 af fluorholdige copolymerer. Et overfladeaktivt middel kan selv-  
følgelig også være til stede, når der anvendes en uorganisk  
initiator. Et passende, kendt kædeoverføringsmiddel kan også  
være til stede under emulsionspolymerisationen, men i mange  
tilfælde er dette ikke at foretrække.

35 Efter fuldendelse af den foretrukne emulsionspolymerisa-

0 tion kan den copolymeres isoleres fra den fremkomne polymer-  
-latex efter kendte metoder, f.eks. ved koagulering ved til-  
sætning af en elektrolyt eller ved frysning, efterfulgt af  
centrifugering eller filtrering og derpå følgende tørring af  
5 den copolymeres.

Den copolymerdannende reaktion kan også udføres "som  
masepolymerisation" eller i en organisk væske indeholdende  
en organisk frit radikal-initiator. Det er da sædvanligvis  
at foretrække, at ingen af de tilstedeværende organiske væ-  
sker er et kædeoverføringsmiddel.  
10

Under fremstilling af den copolymeres opvarmes reak-  
tionsblandingen fortrinsvis i en reaktor, der er gennemskyl-  
let med en indifferent gas, til mellem ca. 50 og ca. 130°C  
under over-atmosfærisk tryk, f.eks. et tryk på mellem ca. 7  
15 og ca. 140, fortrinsvis mellem ca. 35 og ca. 105 kg/cm<sup>2</sup>. Ved  
nogle af de mest betydningsfulde fremstillinger udføres po-  
lymerisationen som en kontinuerlig proces, og reaktionsblan-  
dingen har en gennemsnitlig opholdstid i reaktoren på mellem  
ca. 5 og ca. 30 minutter i nogle tilfælde og op til 2 eller  
20 3 timer i andre. Opholdstiden kan man beregne ved at divide-  
re reaktor-rumfanget med rumfanget af latex produceret pr.  
time.

Den fluorholdige copolymeres vil i de fleste tilfælde  
have et logaritmisk viskositetsstal (inherent viscosity) på  
25 mellem ca. 0,2 og ca. 1,2 dl/g. Det logaritmiske viskositets-  
stal for nogle af de fluorholdige copolymeres kan måles ved  
30°C og en copolymer-koncentration på 0,1 vægt% i et opløs-  
ningsmiddel sammensat af 87 rumfangs% tetrahydrofuran og  
13 rumfangs% N,N-dimethylformamid. En prøvemåde med anven-  
delse af et andet opløsningsmiddel findes beskrevet i det  
30 senere anførte eksempel A.

For en sagkyndig vil det ikke være vanskeligt at frem-  
stille forskellige fluorholdige copolymeres, som anvendt til  
fremstilling af en termohærdelig masse ifølge opfindelsen.  
35 Således vil det f.eks. være klart efter læsning af det fore-

0 gående, at der kan anvendes praktisk taget de samme polymer-  
dannende metoder som dem, der findes beskrevet i USA patent-  
skrifterne nr. 3.051.677, 2.968.649, 3.331.823, 3.335.106,  
3.235.537 og 3.467.635 og i andre patentskrifter angående  
5 fremstillingen af fluorholdige copolymerer.

Komponenten B i den termohærdelige masse ifølge op-  
findelsen er et organisk peroxid, fortrinsvis et dialkylper-  
oxid. Der vælges et organisk peroxid, der vil virke som hær-  
demiddel for massen i nærværelse af de øvrige bestanddele,  
10 som skal findes i slutproduktet, og under de temperaturer,  
der skal anvendes under hærdningen, uden at bevirke nogen  
skadelig grad af hærdning under sammenblandingen eller an-  
dre operationer, der går forud for hærdningen. Et dialkyl-  
peroxid, som sønderdeles ved en temperatur på over 49°C, er  
15 især at foretrække, når massen skal udsættes for behandling  
ved forhøjede temperaturer, før den hærdes. I mange tilfæl-  
de vil man foretrække at anvende et di-tert.butylperoxid  
med et tertiært carbonatom bundet til et peroxy-oxygen.  
Blandt de mest anvendelige peroxider af denne type kan næv-  
20 nes 2,5-dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexyn-3 og 2,5-  
-dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexan. Komponent B kan  
også være valgt blandt sådanne forbindelser som f.eks. di-  
cumylperoxid, dibenzoylperoxid, tert.butylperbenzoat og  
di[1,3-dimethyl-3(tert.butylperoxy)butyl]carbonat.

25 Til illustrering af et tilfælde, hvor man kan anvende  
en komponent B-forbindelse, der sønderdeles ved eller under  
49°C, kan man fremstille massen ved stuetemperatur som en  
flydende filmdannende masse indeholdende et organisk opløs-  
ningsmiddel og/eller fortyndingsmiddel, påføre et lag af  
30 denne flydende masse på et underlag og tillade dette lag at  
blive tørt og hærdes ved eller under 49°C.

Sædvanligvis vil man foretrække at anvende et komponent  
B-peroxidindhold på mellem ca. 1,5 og ca. 5%, beregnet på væg-  
ten af komponent A-copolymeren.

35 Den termohærdelige masse ifølge opfindelsen i form  
af en blanding af komponent A-copolymeren og komponent B-per-

0 oxidet er en værdifuld handelsvare, der (ligesom poly-  
meren) kan leveres til fremstillere af forarbejdede fluor-  
polymer-genstande, som ønsker at modificere materialet  
med visse additiver efter kravene til specielle anvendel-  
5 ser, før det støbes, ekstruderes eller på anden måde for-  
arbejdes til de hærdede slutprodukter. En anden nyttig  
mulighed for leverandøren af massen er at tilsætte den  
ene eller begge af de nedenfor beskrevne komponenter, før  
massen leveres til den, som fremstiller de hærdede slut-  
10 produkter.

Et materiale, der almindeligvis iblandes massen,  
før denne forarbejdes til slutprodukterne, er i det mind-  
ste ét oxid eller hydroxid af et divalent metal. Der kan  
hertil anvendes et metalsalt af en svag syre sammen med o-  
15 xidet og/eller hydroxidet. Dette materiale tilsættes i en  
mængde på mellem ca. 1 og ca. 15, fortrinsvis mellem ca. 2  
og ca. 10 vægt% af copolymer-indholdet. Metalforbindelser,  
der er anvendelige, findes yderligere beskrevet i USA-patent-  
skrift nr. 3.686.143.

20 Et andet materiale, der sædvanligvis blandes i co-  
polymeren, før den forarbejdes til slutprodukter, er en  
polyumættet forbindelse, som er i stand til at samvirke  
med det nævnte peroxid til tilvejebringelse af en anvende-  
lig hærkning. Dette materiale tilsættes i en mængde på  
25 mellem ca. 0,5 og ca. 10, fortrinsvis mellem ca. 1 og ca.  
7 vægt% af copolymer-indholdet. Til mange anvendelser er  
det at foretrække at anvende en eller flere af forbindel-  
ser som f.eks. triallylcyanurat, triallylisocyanurat,  
tris(diallylamin)-s-triazin, triallylphosphit, N,N-di-  
30 allylacrylamid, hexaallylphosphoramid, N,N,N',N'-tetra-  
allylterephthalamid, N,N,N',N'-tetraallylmalonamid, tri-  
vinyllisocyanurat, 2,4,6-trivinylmethyltrisiloxan og tri-  
(5-norbornen-2-methylen)cyanurat. Særligt anvendeligt er  
triallylisocyanurat.

35 Masserne kan også indeholde et eller flere addi-  
tiver som dem, der vides at være anvendelige i termohærde-

lige masser, f.eks. pigmenter, fyldstoffer, poredannende midler og flydende organiske opløsningsmidler. Et eksempel på en anvendelig type opløsningsmiddel er den, som findes beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.740.369, og andre eksem-  
5 pler er acetone, methylethylketon, ethylacetat, amylicetat og tetrahydrofuran. Ved tilsætning af et passende opløsningsmiddel kan der fremstilles en flydende masse, som er anvendelig til fremstilling af f.eks. adhæsiv-lag, overtræk og film.

10 Til fremstilling af de her omhandlede termohærdelige masser kan den copolymeren sammenblandes med de øvrige bestanddele ved hjælp af et hvilket som helst blandeapparat, der vides at være anvendeligt til fremstilling af kautsjuk- eller plast-produkter, f.eks. en kautsjukmølle af valsetypen eller  
15 en Banbury-mixer indrettet til at arbejde ved en temperatur, der ligger under sønderdelingstemperaturen for det organiske peroxid.

Masserne kan hærdes ved udsættelse for betingelser, som resulterer i sønderdeling af det organiske peroxid,  
20 f.eks. ved opvarmning af massen til en temperatur, som bevirker en sønderdeling af peroxidet. Den indledende hærning af de termohærdelige masser indeholdende de ovenfor anførte komponenter A og B samt metalforbindelse og polyumættet forbindelse udføres i de fleste tilfælde fortrinsvis  
25 ved opvarmning af massen i mellem ca. 1 og ca. 60 minutter til en temperatur mellem ca. 149 og ca. 204°C, og hertil kan anvendes sædvanlige kautsjuk- og plast-hærdende presser, forme, ekstrudere og lignende udstyret med passende opvarmnings- og hærningsorganer. Hvis der ønskes et pro-  
30 dukt med maksimal varmeresistens og dimensionel stabilitet, er det desuden at foretrække at udføre en efterhærningsoperation, hvor genstanden opvarmes i en ovn eller lignende i et yderligere tidsrum på mellem ca. 1 og ca. 48 timer til en temperatur på mellem ca. 180 og ca. 300°C.  
35 En sagkyndig vil være klar over, at den bedste hærningstid og -temperatur til en speciel anvendelse vil afhænge af så-

0 danne faktorer som arten og mængden af bestanddelene og de egenskaber, som ønskes for slutproduktet.

De her omhandlede termohærdelige masser på basis af fluorholdige copolymere kan let fremstilles i vulkaniserbare kvaliteter, som er egnede til compounding og hærkning 5 efter i praksis anvendelige og økonomiske metoder til opnåelse af i høj grad nyttige, hærdede fluorpolymer-plast- og -elastomer-genstande til anvendelse som f.eks. film, pakninger, O-ringe, overtrukne tekstilstoffer, trådisolering, slanger og beskyttende overtræk, som udviser god krybningsresistens og god resistens mod beskadigelse af varme, opløsningsmidler og korroderende kemikalier. Desuden kan de fluorholdige copolymere, der anvendes i masserne ifølge opfindelsen, være fremstillet ud fra mange forskellige fluorholdige 10 monomere, hvorved der opnås hærdede plast- og elastomer-genstande med egenskaber, der gør dem egnede til mange forskellige anvendelser.

Til yderligere illustrering af fordelene ved de termohærdelige masser ifølge opfindelsen kan det fremhæves, at 20 disse (a) kan hærdes hurtigt, (b) kan hærdes ved atmosfæretryk til ikke-porøse eller ikke-svampede produkter, hvilket er en vigtig fordel ved fremstillingen af f.eks. fluorpolymer-overtrukket metaltråd og fluorpolymer-slanger, (c) kan hærdes ved omkring almindelig stuetemperatur, (d) undergår en overraskende stor forøgelse med hensyn til vridningsmoment ved den senere beskrevne ODR-hærdningsprøve, hvilket er ønskeligt til mange anvendelser, (e) har lavere (mere anvendelige) værdier for blivende kompressionsdeformation (compression set values) efter hærkning end tidligere 30 kendte diamin-hærdede fluor-elastomere (hvilket gælder for visse fluorelastomer-masser ifølge opfindelsen, hvor fluorelastomeren er en vinylidenfluorid-copolymer), og (f) kan hærdes med mindre tilbøjelighed til at undergå en polymerdegradering end visse tidligere kendte fluorelastomer-materialer, der hærdes med en blanding af en aromatisk hydroxyforbindelse og en kvaternær phosphoniumforbindelse af den 35

0 i USA patentskrift nr. 3.712.877 beskrevne type (hvilket  
gælder for visse fluorelastomer-masser ifølge opfindelsen,  
hvori fluorelastomeren er en vinylidenfluorid-copolymer  
indeholdende enheder afledet fra en perfluoralkyl-perfluor-  
5 vinyl-ether).

De følgende eksempler skal tjene til nærmere illustre-  
ring af opfindelsen.

#### Eksempel A (fremstilling af udgangsprodukt)

10 En termohærdelig fluorholdig copolymer til anvendelse  
ved fremstilling af en termohærdelig masse ifølge opfin-  
delsen i form af en elastomer copolymer af tetrafluorethylen,  
perfluormethyl-perfluorvinyl-ether og bromtrifluorethylen  
fremstilles ved en kontinuerlig fremstillingsmåde omfattende  
15 følgende operationer:

(1) De tre monomere, der er angivet i den senere anfør-  
te tabel I, ledes kontinuerligt til en trykreaktor af rust-  
frit stål på 3,8 liter (polymerisationsreaktionszone), der er  
gennemskyllet med nitrogen, medens reaktorens omrører kører  
20 med 500 omdr./min. til grundig sammenblanding til reaktor-ind-  
holdet, og medens reaktorens indhold opvarmes til 70°C under  
et tryk på 42 kg/cm<sup>2</sup>, således at den fremkomne reaktionsblan-  
ding i operation (2) vil undergå en emulsionspolymerisations-  
reaktion, efterhånden som den passerer gennem reaktoren, idet  
25 opholdstiden i reaktoren er ca. 2,7 time, baseret på forholdet  
mellem reaktorens 3,8 liter og emulsionsproduktionshastighe-  
den på ca. 1,4 liter/time, og idet de monomere og tilførrings-  
hastighederne for hver af disse er som angivet nedenfor i ta-  
bel I.

30 (2) under operation (1) ledes der konstant til reaktoren  
gennem en første doseringspumpe i hver time en opløsning  
af 6,38 g ammoniumpersulfat, 4,5 g dibasisk natriumphosphat-  
-heptahydrat og 12,0 g ammoniumperfluorooctanoat opløst i  
600 ml vand (destilleret), og samtidig ledes der til reaktoren  
35 gennem en anden doseringspumpe i hver time en opløsning af  
5,25 g natriumsulfit i 600 ml vand, idet reaktionsblandingen  
holdes på en pH-værdi på 6,1.

0

(3) Den copolymer-latex, der dannes kontinuerligt under operationerne (1) og (2), fjernes kontinuerligt fra reaktoren og ledes først gennem en tilbageslagsregulerende ventil, indstillet til at holde det ønskede reaktortryk på 42 kg/cm<sup>2</sup>, og derefter gennem en lukket beholder, hvorfra afgangsgassen (uomsatte monomere) ledes til en gaschromatograf, hvor dens sammensætning bestemmes. Resultaterne heraf er opført i tabel I.

(4) Efter kassering af den latex, der fås under de første fire opholdstider, opsamles den ønskede mængde latex og gennemblandes til frembringelse af ensartethed. Latexen har en pH-værdi på ca. 6,1 og et copolymer-tørstofindhold på 26,0%.

(5) Den dannede copolymer isoleres fra latexen ved gradvis tilsætning af en 4%'s vandig opløsning af kaliumaluminiumsulfat, indtil copolymeren er koaguleret, hvorefter copolymer-partiklerne vaskes med destilleret vand, vandet fjernes i et filtreringsapparat, og copolymeren tørres i en ovn med luftcirkulation ved 100°C til et fugtighedsindhold på mindre end 1%.

Tabel I

Monomer	Tilførsel (g/time)	Afgangsgas (g/time)	Inkorporeret i polymer		
			g/time	vægt%	mol%
Tetrafluorethylen	260	14	246	56,0	68,5
Perfluormethyl-perfluorvinyl-ether	300	117	183	41,6	30,0
Bromtrifluorethylen	<u>10</u>	<u>1</u>	<u>9</u>	2,4	1,5
I alt	570	132	438		

Den opnåede copolymer er en elastomer, som kan hærdes på den neden for i eksempel 1 beskrevne måde. Som angivet i tabel I indeholder den i hver 100 g af polymeriserede enheder ca. 56 g polymeriseret tetrafluorethylen, 41,6 g polymeriseret per-

35

0 fluormethyl-perfluorvinyl-ether og 2,4 g bromtrifluorethylen,  
og den har et logaritmisk viskositetstal på 0,38 dl/g, målt  
ved 30°C og en polymer-koncentration på 0,2 vægt% i et opløs-  
ningsmiddel bestående af 58 rumfangs% 2,3,3-trichlorperfluor-  
5 butan, 39 rumfangs% af opløsningsmidlet "FC-75" og 3 rumfangs%  
diethylenglycoldimethylether, hvoraf opløsningsmidlet "FC 75"  
er af perfluor-(cyclisk ether)-typen med den empiriske formel  
 $C_8F_{16}O$  og forhandles af 3M Company (se i øvrigt det tidligere  
nævnte USA patentskrift nr. 3.740.369). I stedet for dette op-  
10 løsningsmiddel kan der anvendes det produkt, der fås ved fluo-  
rering af tetrahydrofuran, indtil der er opnået et opløsnings-  
middel, som overvejende består af 2-perfluorbutyl-perfluorte-  
trahydrofuran. Den opnåede copolymer har et bromindhold på  
1,2 vægt%, og den er uopløselig i aliphatiske og aromatiske  
15 carbonhydrider. Den kan sammenblandes med additiver på den i  
eksempel 1 beskrevne måde og anvendes til fremstilling af O-  
-ringe og andre hærdede elastomer-genstande.

Efter de ovenfor angivne retningslinier vil det ikke væ-  
re vanskeligt for en sagkyndig at fremstille andre copolyme-  
20 re til anvendelse i massen ifølge opfindelsen på samme måde  
som beskrevet i eksempel A under anvendelse af andre mængde-  
forhold af de samme tre monomere.

#### Eksempel 1

25 En termohærdelig masse på basis af en fluorelasto-  
mer fremstilles på følgende måde.

Der fremstilles først en fluor-elastomer på den i  
eksempel A beskrevne måde, bortset fra, at monomer-tilfør-  
selshastigheden indstilles således, at der fås en copolymer,  
30 som indeholder 65,0 mol% tetrafluorethylen-enheder, 33,5  
mol% perfluormethyl-perfluorvinylether-enheder, og 1,5 mol%  
bromtrifluorethylen-enheder. Den herved opnåede copolymer  
har samme brom-indhold og logaritmisk viskositetstal som  
den i eksempel A opnåede copolymer.

35 Den hærdelige masse fremstilles derpå ved, at man  
i en kautsjukmølle med to valser, der har en temperatur  
på ca. 60°C, sammenblander 100 vægtdele af den ovenfor frem-

0 stillede copolymerer, 10 vægtdele carbon black (SAF), 4 vægtdele magnesiumoxid, 2 vægtdele calciumoxid, 4 vægtdele triallylisocyanurat og 4 vægtdele peroxid-hærdemiddel (bestående af 45% 2,5-dimethyl-2,5-di(di-tert.butylperoxy)hexyn-3 og 5 55% indifferent fyldstof og forhandlet af Wallace and Tiernan som "Luperco<sup>®</sup> 130 XL").

En prøve af den herved fremkomne masse anvendes til måling af hærdningsegenskaberne ved hjælp af den ODR (oscillating disc rheometer) Cure Test, der er beskrevet i USA patentskrift nr. 3.876.654, ved en temperatur på 177°C. Ved en 10 hærdetid på 30 minutter er forøgelsen af vridningsmomentet 138 cm·kg. Denne forholdsvis store forøgelse er uventet og virker gunstig til mange anvendelser sammenlignet med den, der fås for nogle af de mere anvendelige, tidligere kendte, 15 hærdelige masser på basis af fluorelastomere, og indicerer en meget hurtig og høj grad af hærdning.

Shore-hårdhedsværdien (Durometer A) for massen er 92, ved prøvning efter ASTM Method D-676 på prøveemner af massen trykhærdet i 15 minutter ved 190°C under et totaltryk på 20 18.150 kg og efterhærdet i en ovn i en cyklus bestående af 6 timer til at nå 204°C, 18 timer ved 204°C, 6 timer til at nå 288°C og 18 timer ved 288°C.

Værdien for den blivende kompressionsdeformation (compression set value) for massen er 50, bestemt efter prøvning ved 204°C i 70 timer efter ASTM Method D-395-61 Method B, 25 idet der som prøveemner anvendes pellets, som er 1,27 cm tykke og 1,9 cm i diameter og hærdet som beskrevet ovenfor.

### Eksempel 2

30 En termohærdelig masse på basis af en fluorelastomer fremstilles, compunderes og hærdes på den i eksempel 1 beskrevne måde med følgende undtagelser:

(a) Monomer-tilførselshastigheden indstilles således, at der fås en copolymer, som indeholder 65,6 mol% tetrafluorethylen-enheder, 33,0 mol% perfluormethyl-perfluorvinylether-enhe- 35

0 der og 1,4 mol% bromtrifluorethylen-enheder. Denne copolymer har et brom-indhold på 0,9 vægt% og et logaritmisk viskositets-  
tal (bestemt som i eksempel A) på 0,35 dl/g.

(b) Ved fremstillingen af den hærde masse er mæng-  
5 den af carbon black 5 vægtdele, mængden af magnesiumoxid er  
5 vægtdele, og mængden af peroxid-hærdemiddel er 5 vægtdele.

(c) Prøveemnerne trykhærdes i 30 minutter ved 180°C og  
efterhærdes som i eksempel 1.

Værdien for den blivende kompressionsdeformation  
10 for den i eksempel 2 opnåede fluorelastomermasse er 57,  
bestemt på samme måde som i eksempel 1, trækstyrken er  
147 kg/cm<sup>2</sup>, brudforlængelsen 60% og formforandringen ved  
brud (set at break) 3% (ASTM D-412).

#### 15 Eksempel 2A (sammenligningseksempel)

Til sammenligning fremstilles, compunderes og hær-  
des en fluorelastomer-holdig masse, som ligger uden for op-  
findelsens rammer. Der gås frem på den i eksempel 2 beskrev-  
ne måde, bortset fra, at monomer-tilførselshastigheden ind-  
20 stilles (mængden af bromtrifluorethylen forøges) således,  
at der fås en copolymer, hvis brom-indhold er 7,2 vægt%  
(svarende til 11,4 mol% bromtrifluorethylen-enheder), me-  
dens tetrafluorethylen/ether-forholdet holdes på ca. 2/1  
som i eksempel 2.

25 Hærdede prøveemner af den således opnåede masse  
er så skøre, at der ikke kan fås værdier for trækstyrke,  
forlængelse og formforandring ved brud.

#### Eksempel 3

30 En termohærdelig masse på basis af en fluorelasto-  
mer fremstilles og hærdes på den i eksempel 1 beskrevne må-  
de, bortset fra, at bromtrifluorethylenen erstattes med brom-  
difluorethylen, og monomer-tilførselshastigheden indstilles,  
således at der fås en copolymer indeholdende 69,63 mol% te-  
35 trafluorethylen-enheder, 30,0 mol% perfluormethyl-perfluor-  
vinylether-enheder og 0,37 mol% bromdifluorethylen-enheder.

0 Denne copolymer har et brom-indhold på 0,3 vægt% og et lo-  
garitmisk viskositetstal (målt som i eksempel A) på 0,27  
dl/g.

5 Ved ODR (Oscillating disc rheometer) Cure Test som be-  
skrevet i eksempel 1 er forøgelsen i vridningsmoment 46 cm·kg  
ved en hærdetid på 30 minutter. Massen har endvidere en  
Shore A-hårdhed på 90, en blivende kompressionsdeformation på  
99 (målt som i eksempel 1), en trækstyrke til brud på  
194 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 140%, et modul ved 100%  
10 forlængelse ( $M_{100}$  efter ASTM D-412) på 147 kg/cm<sup>2</sup> og en form-  
forandring ved brud på 19%.

#### Eksempel 4

15 En masse på basis af en fluorelastomer fremstilles  
som beskrevet i eksempel 1, bortset fra, at bromtrifluorethy-  
lenen erstattes med perfluorallylbromid, og monomer-tilfør-  
selshastigheden indstilles således, at der fås en copoly-  
mer indeholdende 69,2 mol% tetrafluorethylen-enheder, 30,0  
mol% perfluormethyl/perfluorvinylether-enheder og 0,8 mol%  
20 perfluorallylbromid-enheder. Denne copolymer har et brom-  
indhold på 0,3 vægt% og et logaritmisk viskositetstal på  
0,21 dl/g.

25 Ved ODR-hærdeprøven er forøgelsen af vridningsmo-  
mentet ved 30 minutter 19,6 cm·kg. Massen har en trækstyr-  
ke på 151 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 100%, en  $M_{100}$ -værdi  
på 151 kg/cm<sup>2</sup> og en formforandring ved brud på 13%.

#### Eksempel 5

30 En masse på basis af en fluorelastomer fremstilles  
som i eksempel 1, bortset fra, at bromtrifluorethylenen er-  
stattes med 3,3-difluorallylbromid, og monomer-tilførsels-  
hastigheden indstilles således, at der fås en copolymer in-  
deholdende 66 mol% tetrafluorethylen-enheder, 33 mol% per-  
fluormethyl/perfluorvinylether-enheder og 1 mol% enheder  
35 fra den nævnte bromid. Denne copolymer har et bromindhold  
på 0,7 vægt%.

0 Ved ODR-hærdeprøven er forøgelsen i vridningsmoment ved 30 minutter 23 cm·kg, og massen har en trækstyrke på 103 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 90% og en formforandring ved brud på 8%.

5

#### Eksempel 6

En termohærdelig, ikke elastomer masse fremstilles på følgende måde:

10 Der fremstilles først en copolymer indeholdende 97 mol% tetrafluorethylen-enheder og 3 mol% bromtrifluorethylen-enheder ved (a) fyldning af en ryste-bombe på 400 cm<sup>3</sup> med 0,75 g ammoniumpersulfat, 200 cm<sup>3</sup> vand, 0,15 g ammoniumperfluorocctanoat, 50 g tetrafluorethylen og 5 g bromtrifluorethylen, (b) opvarmning af blandingen i bomben i 3 timer til 85°C, (c) kø-  
15 ling af blandingen til 24°C, (d) afventilering af gassen fra bomben, (e) frafiltrering af copolymeren med en Buchner-tragt og vaskning tre gange af den med vand og (e) tørring af copolymeren i en vakuum-ovn i 14 timer ved 70°C.

20 Den således opnåede copolymere er et hvidt pulver med et bromindhold på 2,6 vægt% og smp. 315-320°C.

Den hærdelige masse fremstilles ved, at man i 3 døgn ved 25°C i en kuglemølle sammenblender 100 vægtdele af den ovenfor fremstillede copolymere, 4 vægtdele magnesiumoxid, 2 vægtdele calciumoxid, 4 vægtdele triallylisocyanurat og  
25 5 vægtdele af det i eksempel 1 anvendte peroxid-hærdemiddel.

En prøve af den opnåede masse trykstøbes under opvarmning til 204°C i 1 time. Det herved opnåede hærdede fluorpolymer-plastmateriale smelter ikke ved opvarmning til godt over 320°C og viser ingen tegn til smeltning ved opvarmning i en  
30 åben flamme.

#### Eksempel E (fremstilling af udgangsprodukt)

35 En fluorelastomer til anvendelse ved fremstilling af en termohærdelig masse ifølge opfindelsen fremstilles på samme måde som i eksempel A med følgende undtagelser:

0 De monomere, der ledes til reaktoren, er 56 vægtdele vinyliden-  
fluorid, 44 vægtdele hexafluorpropylen og 0,8 vægtdele bromtri-  
fluorethylen, der anvendes en reaktor på 2 liter, trykket i  
reaktoren er  $63 \text{ kg/cm}^2$ , reaktionsblandingsens temperatur er  
5  $105^\circ\text{C}$  og pH-værdien 3,3, opholdstiden i reaktoren er ca. 15 mi-  
nutter, og operation (2) består i, at der til reaktoren for  
hver 100 vægtdele monomer ledes 400 vægtdele vand indeholdende  
0,3 vægtdele ammoniumpersulfat og 0,05 vægtdele natriumhydroxid.  
Gaschromatografen i operation (3) kan udelades. Den opnåede  
10 copolymere indeholder, efter en monomer-omdannelselse på 91%,  
59,1 vægt% vinylidenfluorid-enheder, 40 vægt% hexafluorpropy-  
lenenheder og 0,9 vægt% bromtrifluorethylen-enheder. Latexen  
har et copolymer-faststofindhold på 18,7%.

Den herved opnåede fluorelastomere har en Mooney-visko-  
15 sitet på 94 ved  $100^\circ\text{C}$ , idet masse-viskositeten bestemmes på  
et Mooney-viskosimeter under anvendelse af den store rotor og  
en forskydningstid på 10 minutter.

#### Eksempel 7

20 En termohærdelig masse på basis af en fluorelasto-  
mer fremstilles ved, at man på en kautsjukmølle med to val-  
ser, hvis temperatur er ca.  $25^\circ\text{C}$ , sammenblander følgende be-  
standdele: 100 vægtdele af copolymeren fra eksempel B, 15  
vægtdele carbon black MT, 10 vægtdele finpulveriseret bitu-  
25 minøst kul ("Austin Black"), 1 vægtdel calciumhydroxid, 2  
vægtdele calciumsilicat ("Microcel E"), 4 vægtdele tri-  
allylisocyanurat og 4 vægtdele peroxid-hærdemiddel ("Luper-  
co 101 XL") som består af 45% 2,5-dimethyl-2,5-di(tert.bu-  
tylperoxy)hexan og 55% indifferent fyldstof.

30 Prøveemner af denne masse trykhærdes i 30 minut-  
ter ved  $177^\circ\text{C}$  og efterhærdes i en ovn i en cyklus bestående  
af 4 timer til at nå  $260^\circ\text{C}$  og 18 timer ved  $260^\circ\text{C}$ .

Masserne har efter hærdeningen en værdi for bliven-  
de kompressionsdeformation på 27 (målt som i eksempel 1),  
35 en trækstyrke på  $154 \text{ kg/cm}^2$ , en brudforlængelse på 170% og  
en  $M_{100}$ -værdi på  $75,5 \text{ kg/cm}^2$ .

0

Eksempel 8

Eksemplerne B og 7 gentages med følgende ændringer:

5 Copolymeren fremstilles ud fra 82 vægtdele vinylidenfluorid, 67 vægtdele hexafluorpropylen, 1,4 vægtdele 4-brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 og (for hver 150 vægtdele monomer) 600 vægtdele vand indeholdende 0,4 vægtdele ammoniumpersulfat og 0,08 vægtdele natriumhydroxid. Reaktionsblandingsens pH-værdi er 4,3, opholdstiden 20 minutter og copolymer-faststofindholdet i latexen 18%.

10 Den opnåede copolymer indeholder, efter en monomer-omdannelselse på 86%, 58,9 vægt% vinylidenfluorid-enheder, 40 vægt% hexafluorpropylen-enheder og 1,1 vægt% enheder af brom-forbindelsen. Den opnåede fluorelastomere har en Mooney-viskositet på 100 (målt som i eksempel B) og et logaritmisk viskositets-

15 tal på 1,57 dl/g, målt ved 30°C i en koncentration på 0,1 vægt% i et opløsningsmiddel bestående af 87 rumfangs% tetrahydrofuran og 13 rumfangs% N,N-dimethylformamid.

Den termohærdelige masse fremstilles ved, at man på en kautsjukmølle sammenblander 100 vægtdele af den oven-

20 for fremstillede copolymer, 15 vægtdele carbon black MT, 10 vægtdele "Austin Black", 1 vægtdele magnesiumoxid, 3 vægtdele dibasisk blyphosphit, 3,3 vægtdele triallylisocyanurat og 3,3 vægtdele af det i eksempel 7 anvendte peroxid-hærdemiddel.

25 Prøveemnerne har, efter hærdning som i eksempel 7, en blivende kompressionsdeformation på 25, en trækstyrke på 144 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 185% og en M<sub>100</sub>-værdi på 59,6 kg/cm<sup>2</sup>.

Når der til sammenligning fremstilles en masse, der ligger uden for opfindelsens rammer, hvor

30 den fluorholdige copolymer fremstilles på praktisk taget samme måde som beskrevet i eksempel 8, bortset fra udeladelse af bromforbindelsen, og den fremkomne copolymer af vinylidenfluorid og hexafluorpropylen compouderes og trykhærdes som i eksempel 8, fås der et svampet uanvendeligt

35 produkt af den type, der vil blive beskrevet i eksempel 11A.

0

Eksempel 9

En termohærdelig masse på basis af en ikke-elastomer fluorholdig copolymer fremstilles på følgende måde:

Der fremstilles først en copolymer, som indeholder  
5 ca. 98% vinylidenfluorid-enheder, 1,7% bromtrifluorethylen-  
-enheder og en lille mængde polymeriserede hexafluorpropy-  
len-enheder, på den i eksempel B beskrevne måde, bortset fra,  
at der til reaktoren ledes 100 vægtdele vinylidenfluorid,  
35 vægtdele hexafluorpropylen, 1,6 vægtdele bromtrifluor-  
10 ethylen og (for hver 100 vægtdele vinylidenfluorid) 454  
vægtdele vand indeholdende 0,45 vægtdele ammoniumpersulfat,  
0,09 vægtdele natriumhydroxid og 0,94 vægtdele ammoniumper-  
fluor-octanoat, reaktor-trykket er  $42 \text{ kg/cm}^2$ , opholdstiden  
er 30 minutter, hexafluorpropylen-tilførslen afbrydes, efter  
15 at polymerisationen er kommet godt i gang, og reaktionen  
får lov at fortsætte i fraværelse af hexafluorpropylen i  
75 minutter. Den dannede copolymer tørres i en vakuum-ovn  
i 14 timer ved  $70^\circ\text{C}$ . Den har et bromindhold på 0,85 vægt%.

Den termohærdelige masse fremstilles og hærdes som  
20 beskrevet i eksempel 6, bortset fra, at der anvendes copo-  
lymeren fra eksempel 9 i stedet for den fra eksempel 6. Det  
opnåede hærdede fluorpolymerplast-materiale er meget mere  
resistent mod opløsning i N,N-dimethylacetamid end polyvinyl-  
idenfluorid ved neddykning i dette opløsningsmiddel i 4 ti-  
25 mer ved  $24^\circ\text{C}$ .

Eksempel 10

En fluorholdig copolymer, der er et kautsjukagtigt plast-  
materiale, fremstilles ved gentagelse af eksempel B, bortset  
30 fra, at copolymeren er fremstillet af 69 vægtdele vinyliden-  
fluorid, 11 vægtdele hexafluorpropylen, 19 vægtdele tetraflu-  
orethylen og 1 vægtdele bromtrifluorethylen, samt (for hver  
100 vægtdele monomer) 400 vægtdele vand indeholdende 0,85 vægt-  
dele ammoniumpersulfat og 0,21 vægtdele natriumhydroxid. Reak-  
35 tionsblandingsens pH-værdi er 4,6, opholdstiden er 15 minutter,  
og copolymer-faststofindholdet i latexen (efter en monomer-om-  
dannelse på 96%) er 19,7%. Copolymeren indeholder 70 vægt% vi-

0 nylidenfluorid, 9 vægt% hexafluorpropylen, 20 vægt% tetrafluorethylen og 1 vægt% bromtrifluorethylen. Den del af copolymeren, som opløses (80%), har et logaritmisk viskositetstal på 0,46 dl/g, målt som i eksempel 8.

5 Den termohærdelige masse fremstilles ved, at man i en kuglemølle i 2 døgn ved 24°C sammenblender 100 vægtdele af den ovenfor fremstillede copolymer i form af et fint pulver, 5 vægtdele magnesiumoxid, 5 vægtdele af peroxid-hærdemidlet fra eksempel 1 og en blanding af 4 vægtdele triallylisocyanurat og 2 vægtdele calciumsilicat.

10 En hærdet prøve-pellet dannes ved sammenpresning af en prøve af den opnåede masse i 30 minutter ved 204°C under tilstrækkeligt tryk til dannelse af en pellet. Når denne pellet neddyppes i tre døgn ved 24°C i acetonitril, kvælder den 15 noget og undergår en vægtforøgelse på 100%. Når en pellet, der er fremstillet på samme måde ud fra copolymeren fra eksempel 10 (ingen additiver), udsættes for den samme prøve, undergår den en betydelig disintegration og en vægtforøgelse på 350%.

#### 20 Eksempel 11

Der fremstilles en fluorpolymer på samme måde som i eksempel B, bortset fra, at der anvendes 77 vægtdele tetrafluorethylen, 23 vægtdele propylen, 1,1 vægtdele bromtrifluorethylen og (for hver 100 vægtdele monomer) 359 vægtdele vand indeholdende 2,87 vægtdele overfladeaktivt middel (en 33%'s vandig opløsning af natriumlaurylsulfat), 1,65 vægtdele ammoniumpersulfat og 1,08 vægtdele natriumhydroxid. Reaktionsbetingelserne er følgende: tryk 42 kg/cm<sup>2</sup>, temperatur 80°C, opholdstid 3 timer og pH-værdi 9,0. Copolymer-faststofindholdet i latexen (efter en monomer-omdannelse på 87%) er 20,7%. Copolymeren indeholder ca. 73,4 vægt% tetrafluorethylen, 25,3 vægt% propylen og 1,3 vægt% bromtrifluorethylen, og den har en Mooney-viskositet på 61 (målt som i eksempel B).

35 Den termohærdelige masse fremstilles ved, at man på en kautsjukmølle med to valser sammenblender 100 vægt-

0 dele af den ovenfor fremstillede copolymerer, 30 vægtdele carbon black MT, 4 vægtdele magnesiumoxid, 2 vægtdele calciumoxid, 4 vægtdele triallylisocyanurat og 5 vægtdele af det i eksempel 1 angivne peroxid-hærdemiddel.

5 Prøveemner af denne masse trykhærdes i 30 minutter ved 177°C og efterhærdes i en ovn gennem en cyklus bestående af 4 timer til at nå 130°C og 24 timer ved 130°C.

10 Massen har efter hærdningen en blivende kompressionsdeformation på 50 (O-ringe prøves i 70 timer ved 232°C, ASTM D-395), en trækstyrke på 63 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 200% og en M<sub>100</sub>-værdi på 28 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Eksempel 11A (sammenligningseksempel)

15 Til sammenligning fremstilles der en masse, som falder uden for opfindelsens rammer, idet copolymeren fremstilles på praktisk taget samme måde som beskrevet i eksempel 11, bortset fra, at bromtrifluorethylen udelades, og den opnåede copolymerer af tetrafluorethylen og propylen compunderes og trykhærdes som i eksempel 11. De prøver, der udtages fra pressen, har en svampet struktur, og 20 massen er uden værdi til normale anvendelser for fluorpolymer-genstande. Med dette materiale kunne der ikke fås nogle meningsfyldte prøvedata af den i eksempel 11 nævnte art.

#### 25 Eksempel 12

Der fremstilles en fluorpolymer på samme måde som beskrevet i eksempel 11, bortset fra at copolymeren fremstilles ud fra 68 vægtdele tetrafluorethylen, 18,3 vægtdele vinylidenfluorid, 13,1 vægtdele propylen, 0,67 vægtdele bromtrifluorethylen og (pr. 100 vægtdele monomer) 343 vægtdele vand indeholdende 3,1 vægtdele af det i eksempel 11 anvendte overfladeaktive middel, 1,96 vægtdele ammoniumpersulfat og 1,37 vægtdele 30 natriumhydroxid. Opholdstiden er 90 minutter. Copolymerfaststofindholdet i latexen (efter en monomer-omdannelselse på 67%) er 17,8%, og copolymeren indeholder ca. 68,6 vægt% tetra-

35

0 fluorethylen, 12,9 vægt% vinylidenfluorid, 17,5 vægt% propylen og 1,0 vægt% bromtrifluorethylen.

Den termohærdelige masse fremstilles på den i eksempel 11 beskrevne måde, bortset fra, at der anvendes copolymeren fra eksempel 12. Prøveemner hærdes som beskrevet i 5 eksempel 11, bortset fra, at efterhærdningstemperaturen er 204°C.

Massen har efter hærdeningen en blivende kompressionsdeformation på 85 (målt som i eksempel 11), en trækstyrke på 80,4 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 140°C og en 10 M<sub>100</sub>-værdi på 45,6 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Eksempel 12A (sammenligningseksempel)

Til sammenligning fremstilles der en masse, 15 som ligger uden for opfindelsens rammer, idet copolymeren fremstilles på praktisk taget samme måde som i eksempel 12 bortset fra, at bromtrifluorethylenen udelades, og den fremkomne copolymere af tetrafluorethylen, vinylidenfluorid og propylen compounderes og trykhærdes som i eksempel 12. 20 Den opnåede, uanvendelige masse er som beskrevet i eksempel 11A.

#### Eksempel 13

En fluorpolymer fremstilles på praktisk taget samme måde 25 de som i eksempel 8, bortset fra, at den dér anvendte bromforbindelse erstattes med 4-bromperfluorbuten-1. Denne bromforbindelse kan fremstilles på følgende måde: Der fremstilles først di-additionsproduktet af vinylidenfluorid og bromtrichlormethan som beskrevet i tysk patentskrift nr. 949.822, og 30 en hydrolyse af dette produkt og omdannelse til ethylesteren udføres derefter som beskrevet af Y.K. Kim i J. Org. Chem., 32, 3673 (1967). Decarboxylering af natriumsaltet af esteren giver derefter 4-bromperfluorbuten-1.

Den herved opnåede copolymere compounderes, hærdes og 35 prøves på praktisk taget samme måde som beskrevet i eksempel 8, og der opnås anvendelige resultater.

0

Eksempel 14

En fluorpolymer fremstilles ved gentagelse af eksempel B, bortset fra, at copolymeren fremstilles ud fra 46 vægtdele vinylidenfluorid, 51 vægtdele hexafluorpropylen, 41 vægtdele tetrafluorethylen, 1,2 vægtdele bromtrifluorethylen og (for hver 140 vægtdele monomer) 600 vægtdele vand indeholdende 0,59 vægtdele ammoniumpersulfat og 0,15 vægtdele natriumhydroxid. Reaktionsblandingsens pH-værdi er 2,9, opholdstiden er 20 minutter, og copolymer-faststofindholdet i latexen (efter en monomer-omdannelselse på 91,2%) er 17,7%. Den copolymer indeholder 36% vinylidenfluorid, 31% hexafluorpropylen, 32% tetrafluorethylen og 1% bromtrifluorethylen (vægt% af polymeriserede enheder).

Den termohærdelige masse fremstilles på samme måde som i eksempel 8, bortset fra, at der anvendes den ovenfor beskrevne copolymer, mængden af triallyl-isocyanurat er 1,5 vægtdele, og mængden af det i eksempel 7 anvendte peroxidhærdemiddel er 2 vægtdele. Prøveemner trykhærdes i 15 minutter ved 177°C og ovnhærdes gennem 4 timer til at nå 260°C og i 18 timer ved 260°C.

Massen har efter hærdningen en blivende kompressionsdeformation på 24 (pellet, 232°C i 70 timer), en trækstyrke på 150 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 185% og en  $M_{100}$ -værdi på 57,7 kg/cm<sup>2</sup>.

Eksempel 15

En fluorpolymer fremstilles ved gentagelse af eksempel B, bortset fra, at copolymeren fremstilles ud fra 55 vægtdele vinylidenfluorid, 35 vægtdele perfluormethyl-perfluorvinyl-ether, 10 vægtdele tetrafluorethylen og 0,5 vægtdele vinylbromid (tilsat som en 16 rumfangs%'s opløsning i trichlortrifluorethan), samt, for hver 100 vægtdele monomer, 400 vægtdele vand indeholdende 0,6 vægtdele ammoniumpersulfat og 0,1 vægtdele natriumhydroxid. Reaktionsblandingsens pH-værdi er 3,3, opholdstiden er 30 minutter, og copolymer-faststofindholdet i latexen (efter en monomer-omdannelselse på 97,5%) er 20%. Copolymeren inde-

35

0 holder 55% vinylidenfluorid, 34,5% perfluormethyl-perfluor-  
vinyl-ether, 10% tetrafluorethylen og 0,5% vinylbromid  
(vægt% af copolymeriserede enheder) og den har en Mooney-  
-viskositet på 32, målt som i eksempel B.

5 Den termohærdelige masse fremstilles ved, at man  
på en mølle med to valser sammenblander 100 vægtdele af  
den ovenfor fremstillede copolymer, 30 vægtdele carbon  
black MT, 1 vægtdel magnesiumoxid, 3 vægtdele dibasisk  
blyphosphit, 5 vægtdele af det i eksempel 7 anvendte per-  
10 oxid-hærdemiddel og 4 vægtdele triallylisocyanurat. Prøve-  
emner trykhærdes i 15 minutter ved 177°C og ovnhærdes gen-  
nem 4 timer til at nå 260°C og i 24 timer ved 260°C. Mas-  
sen har efter hærdningen en blivende kompressionsdeforma-  
tion på 66 (O-ringe, 70 timer ved 232°C), en trækstyrke på  
15 105 kg/cm<sup>2</sup>, en brudforlængelse på 165% og en M<sub>100</sub>-værdi på  
54,2 kg/cm<sup>2</sup>.

Når der til sammenligning fremstilles en masse,  
som ligger uden for opfindelsens rammer, idet den fluor-  
holdige copolymer fremstilles på praktisk taget samme  
20 måde som i eksempel 15, bortset fra, at vinylbromidet ude-  
lades, og den fremkomne copolymer af vinylidenfluorid,  
perfluormethyl-perfluorvinyl-ether og tetrafluorethylen  
compounderes og trykhærdes i 15 minutter ved 177°C fås der  
et svampet, uanvendeligt produkt af den i eksempel 11A be-  
25 skrevne type.

0

P a t e n t k r a v .

1. Termohærdelig masse indeholdende en fluorholdig copolymer og et peroxid-hærdemiddel, samt eventuelt mellem ca. 1 og ca. 15%, beregnet på vægten af nedennævnte komponent (A), af et oxid eller hydroxid af et divalent metal, og eventuelt mellem ca. 0,5 og ca. 10%, beregnet på vægten af nedennævnte komponent (A), af en polyumættet forbindelse, der er i stand til at samvirke med det nævnte peroxid til tilvejebringelse af en i praksis anvendelig hærkning, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder (A) en copolymer, hvis interpolymeriserede enheder i hovedsagen består af

- (1) op til 3 mol% af enheder afledet fra en bromholdig olefin, idet der er tilstrækkeligt af sådanne enheder til stede til at give mindst 0,05 vægt% brom i copolymeren, og
- (2) tilstrækkeligt af enheder afledet fra en af de nedenfor anførte komponenter (2.1) og (2.2) til at udgøre den resterende del af copolymeren:
- (2.1) mindst én fluorholdig monomer, som er copolymeriserbar med komponent (1), og som indeholder 2-7 carbonatomer, ingen bromatomer og mindst lige så mange fluoratomer som carbonatomer, eller
- (2.2) mellem ca. 50 og ca. 99 mol% tetrafluorethylen, mellem ca. 1 og ca. 50 mol% af et olefinisk C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-carbonhydrid og mellem 0 og ca. 30 mol% vinylidenfluorid,

og

(B) mellem ca. 0,5 og ca. 10% af et organisk peroxid, beregnet på vægten af komponent (A).

2. Termohærdelig masse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komponent (B) er et dialkylperoxid.

3. Termohærdelig masse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at enhederne i komponent (A-1) er afledet fra bromtrifluorethylen eller 4-brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1.

0 4. Termohærdelig masse ifølge krav 3, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af enhe-  
der afledet fra tetrafluorethylen og perfluoralkyl-per-  
fluorvinyl-ether, hvori alkylgruppen indeholder 1-5 carbon-  
5 atomer.

5 5. Termohærdelig masse ifølge krav 4, k e n d e -  
t e g n e t ved, at den nævnte ether er perfluormethyl-  
-perfluorvinyl-ether.

10 6. Termohærdelig masse ifølge krav 5, k e n d e -  
t e g n e t ved, at tetrafluorethylen-indholdet i A-2  
er mellem ca. 50 og ca. 80 mol%, og at ether-indholdet er  
mellem ca. 20 og ca. 50 mol%.

15 7. Termohærdelig masse ifølge krav 3, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af enhe-  
der afledet fra vinylidenfluorid, mindst én dermed copoly-  
meriserbar, fluorholdig olefin og eventuelt en perfluor-  
alkyl-perfluorvinyl-ether med 1-5 carbonatomer i alkylgrup-  
pen.

20 8. Termohærdelig masse ifølge krav 7, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af enhe-  
der afledet fra vinylidenfluorid og hexafluorpropylen el-  
ler pentafluorpropylen, eller fra vinylidenfluorid, tetra-  
fluorethylen og hexafluorpropylen eller pentafluorpropylen,  
eller fra vinylidenfluorid, den nævnte perfluoralkyl-  
25 -perfluorvinyl-ether og mindst én af forbindelserne hexaflu-  
orpropylen og tetrafluorethylen.

30 9. Termohærdelig masse ifølge krav 7, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af enhe-  
der afledet fra mellem ca. 30 og ca. 70% vinylidenfluorid  
og mellem ca. 30 og ca. 70% hexafluorpropylen, beregnet  
på vægten af A-2.

35 10. Termohærdelig masse ifølge krav 7, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af enhe-  
der afledet fra mellem ca. 25 og ca. 70% vinylidenfluorid,  
mellem ca. 19 og ca. 60% hexafluorpropylen og mellem ca. 3  
og 35% tetrafluorethylen, beregnet på vægten af A-2.

0  
11. Termohærdelig masse ifølge krav 3, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af en-  
heder afledet fra tetrafluorethylen alene eller enheder  
fra mellem ca. 50 og ca. 99 mol% tetrafluorethylen og  
5 mellem ca. 1 og ca. 50 mol% propylen.

12. Termohærdelig masse ifølge krav 3, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af enhe-  
der afledet fra vinylidenfluorid alene eller enheder fra  
mellem ca. 1 og ca. 30 mol% vinylidenfluorid, mellem ca.  
10 50 og ca. 98 mol% tetrafluorethylen og mellem ca. 1 og  
ca. 48 mol% propylen.

13. Termohærdelig masse ifølge krav 1, k e n d e -  
t e g n e t ved, at komponenten A-1 er bromdifluorethylen.

14. Termohærdelig masse ifølge krav 2, k e n d e -  
15 t e g n e t ved, at komponenten A-2 er sammensat af enhe-  
der afledet fra tetrafluorethylen og en perfluoralkyl-  
-perfluorvinyl-ether med 1-5 carbonatomer i alkylgruppen,  
enheder afledet fra vinylidenfluorid, mindst én dermed  
copolymeriserbar, fluorholdig olefin og eventuelt den nævn-  
20 te perfluoralkyl-perfluorvinyl-ether eller enheder afledet  
fra mellem ca. 50 og ca. 99% mol% tetrafluorethylen, mel-  
lem ca. 1 og ca. 50 mol% af et olefinisk C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-carbonhydrid  
og mellem 0 og ca. 30 mol% vinylidenfluorid.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 2833752, 2944995, 2958672, 3011995, 3654210.