



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900472676
Data Deposito	20/10/1995
Data Pubblicazione	20/04/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

COMPOSIZIONI FLUOROELASTOMERICHE

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Foro Buonaparte, 31.

200TT.1995

* * * * *

La presente invenzione si riferisce a nuove composizioni fluoroelastomeriche dotate di migliorata processabilità ed elevata resistenza termica alle alte temperature.

E' noto che la vulcanizzazione dei fluoroelastomeri può essere realizzata sia per via ionica che tramite perossidi.

Nella vulcanizzazione ionica al fluoroelastomero vengono aggiunti opportuni agenti vulcanizzanti, ad esempio composti poliossidrilati tipo bisfenolo AF, associati ad acceleranti quali ad esempio sali di tetraalchilammonio, sali di fosfonio o di amminofosfonio.

Nella vulcanizzazione perossidica, il polimero deve contenere siti di vulcanizzazione che siano in grado di formare radicali in presenza di perossidi. Per questo si introducono in catena monomeri "cure-site" contenenti iodio e/o bromo, come descritto ad esempio nei brevetti US-4,035,565, US-4,745,165 ed EP-199.138, oppure si possono impiegare, in alternativa al sistema indicato o contemporaneamente, in fase di polimerizzazione trasferitori di catena contenenti iodio e/o bromo, i quali danno origine a terminali iodurati e/o bromurati, si vedano ad esempio i brevetti US-4,243,770 ed US-5,173,553. La vulcanizzazione per

via perossidica viene realizzata, secondo tecniche note, tramite aggiunta di perossidi che siano in grado di generare radicali per riscaldamento, ad esempio dialchilperossidi, quali di-terbutil-perossido, 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperossi)esano, ecc.

Alla mescola di vulcanizzazione sono poi aggiunti altri prodotti quali:

coagenti di vulcanizzazione, tra di essi i più comunemente impiegati sono triallil-cianurato e preferibilmente triallil-isocianurato (TAIC), ecc.;

un composto metallico scelto tra ossidi od idrossidi di metalli divalenti, quali ad esempio Mg, Ca, ecc.;

altri additivi convenzionali, quali cariche rinforzanti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili.

I fluoroelastomeri vulcanizzati per via ionica rispetto ai fluoroelastomeri vulcanizzati per via perossidica risultano avere migliorata processabilità in termini di stampaggio del manufatto e migliorata resistenza termica alle alte temperature.

Infatti con la vulcanizzazione ionica si ottengono vulcanizzati che conservano buone proprietà finali, in particolare resistenze termiche anche a temperature superiori a 250°C. I fluoroelastomeri vulcanizzati per via perossidica possono essere utilizzati, invece, fino a 230°C poichè a temperature superiori mostrano una perdita evidente delle

proprietà meccaniche del materiale, in particolare l'allungamento a rottura raggiunge variazioni superiori al 100%. La vulcanizzazione perossidica pertanto non fornisce fluoroelastomeri aventi resistenza termica superiore ai 230°C.

Tuttavia lo svantaggio della vulcanizzazione ionica è che i manufatti presentano minore resistenza chimica rispetto alla vulcanizzazione perossidica.

Oggetto della presente invenzione è l'ottenimento di una mescola che presenta migliorata processabilità durante lo stampaggio dei manufatti combinata con una migliorata resistenza termica alle alte temperature, maggiori di 200°C, in particolare maggiori di 250°C, nei fluoroelastomeri vulcanizzati per via perossidica. Le applicazioni di detti fluoroelastomeri sono quelle nel campo delle guarnizioni e degli anelli di tenuta.

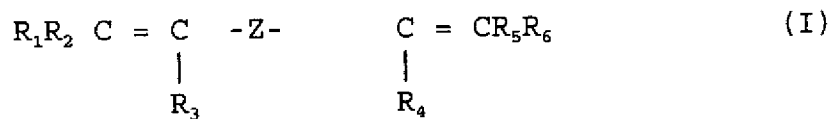
E' stato sorprendentemente e inaspettatamente trovato che è possibile trovare una soluzione al problema tecnico sopra descritto se si utilizza un particolare sistema di reticolazione come sotto descritto.

Costituisce oggetto della presente invenzione un sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, comprendente come elementi essenziali:

(i) un reticolante comprendente una bis-olefina avente



formula generale:



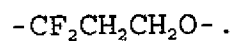
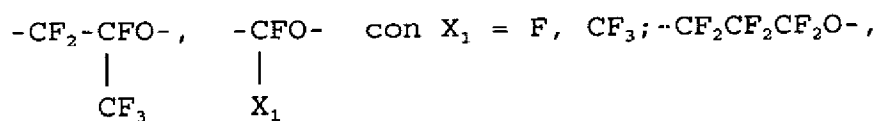
dove:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$, uguali o diversi tra loro, sono H oppure alchili C_1-C_5 ;

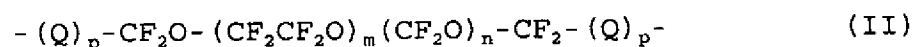
Z è un radicale alchilenico o cicloalchilenico C_1-C_{18} , lineare o ramificato, eventualmente contenente atomi di ossigeno, preferibilmente almeno parzialmente fluorurato, oppure un radicale (per)fluoropoliossialchilenico.

Nella formula (I), Z è preferibilmente un radicale perfluoroalchilenico C_4-C_{12} , più preferibilmente C_4-C_8 , mentre $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ sono preferibilmente idrogeno.

Quando Z è un radicale (per)fluoropoliossialchilenico, esso comprende unità scelte fra le seguenti $-CF_2CF_2O-$,



Preferibilmente il radicale (per)fluoropoliossialchilenico è il seguente:



dove: Q è un radicale alchilenico od ossialchilenico C_1-C_{10} ; p è 0 o 1; m ed n sono numeri tali che il rapporto m/n è compreso tra 0,2 e 5 ed il peso molecolare di detto radicale (per)fluoropoliossialchilenico è compreso tra

500 e 10.000, preferibilmente tra 1.000 e 4.000.

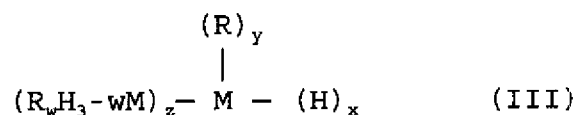
Preferibilmente, Q è scelto tra:

$-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$, $s=1-3$.

Le bis-olefine di formula (I) in cui Z è un radicale alchilenico o cicloalchilenico possono essere preparate secondo quanto descritto, ad esempio, da I.L. Knunyants et al in Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1964(2), 384-6, mentre le bis-olefine contenenti sequenze (per)fluoropoliossialchileniche sono descritte nel brevetto US-3.810.874.

La quantità di reticolante (i) è quella sufficiente per la reticolazione. In genere è compresa fra 0,5-10% in peso rispetto al polimero, preferibilmente fra 1%-5% in peso.

(ii) un idruro metallorganico di formula:



dove: M è scelto tra Sn, Si, Ge, Pb; x è un intero da 1 a 3; y, z sono zero oppure interi da 1 a 3, con la condizione $y + z = 4 - x$; w è un intero da 1 a 3; i gruppi R, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra: alchili C_1-C_4 , arili C_6-C_{12} , arilalchili ed alchilarili C_7-C_{14} , eventualmente contenenti gruppi nitrile e/o ossidrilici; in quantità comprese tra 0,2 e 10%, preferibilmente tra 0,5 e 2%, in peso rispetto al fluoroelastomero.

Gli idruri di formula (III) sono composti noti (vedi ad esempio J.Am.Chem.Soc., 116 (1994), p. 4521-4522). Particolarmente preferiti sono quelli in cui $x = 1$ e $w = 3$, ad esempio: tri(n-butyl)-stagno-idruro, tri(etil)-silil-idruro, di(trimethylsilil)-sililmetil-idruro, tri(trimethylsilil)-sililidruro, e simili, o loro miscele.

I fluoroelastomeri contenenti bromo, come già detto, sono prodotti noti. Essi contengono bromo in quantità generalmente comprese tra 0,001 e 5%, preferibilmente tra 0,01 e 2,5%, in peso rispetto al peso totale del polimero. Gli atomi di bromo possono essere presenti lungo la catena e/o in posizione terminale.

Per introdurre atomi di bromo lungo la catena, si effettua la copolimerizzazione dei monomeri di base del fluoroelastomero con un opportuno comonomero fluorurato contenente bromo, cure-site monomer, si vedano ad esempio i brevetti US-4.745.165, US-4.831.085, ed US-4.214.060. Tale comonomero può essere scelto ad esempio tra:

(a) bromo(per)fluoroalchil-perfluorovinileteri di formula:



dove R_f è un (per)fluoroalchilene $C_1\text{-}C_{12}$, eventualmente contenente atomi di cloro e/o di ossigeno eterico; ad esempio: $\text{BrCF}_2\text{-O-CF=CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF-O-CF=CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{-O-CF=CF}_2$, e simili;

(b) bromo-(per)fluoroolefine di formula:



dove R'_f è un (per)fluoroalchilene $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, eventualmente contenente atomi di cloro; ad esempio: bromotrifluoroetilene, 1-bromo-2,2-difluoroetilene, bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1, 4-bromo-perfluorobutene-1, e simili.

Le unità di comonomero bromurato nel polimero finale sono presenti in quantità generalmente comprese tra 0,01 e 3% in moli, preferibilmente tra 0,1 e 1% in moli.

In alternativa od in aggiunta al comonomero bromurato, il fluoroelastomero può contenere atomi di bromo in posizione terminale, derivanti da un opportuno trasferitore di catena bromurato introdotto nel mezzo di reazione durante la preparazione del polimero, come descritto nel brevetto US-4.501.869. Tali trasferitori hanno formula $\text{R}_{f0}(\text{Br})_{x0}$, dove R_{f0} è un radicale (per)fluoroalchilico, clorofluoroalchilico $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, eventualmente contenente atomi di cloro, $x0$ è 1 o 2. Essi possono essere scelti ad esempio tra: CF_2Br_2 , $\text{Br}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$, $\text{Br}(\text{CF}_2)_4\text{Br}$, CF_2ClBr , $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$, e simili. La quantità di bromo in posizione terminale è generalmente compresa tra 0,001 e 1, preferibilmente tra 0,01 e 0,5 in peso rispetto al peso del fluoroelastomero.

Il fluoroelastomero può contenere anche opzionalmente in aggiunta al bromo anche atomi di iodio in genere lo iodio è compreso fra 0,01 e 1% in peso rispetto al fluoroelastomero, preferibilmente tra 0,05 e 0,5% in peso.

La quantità di reticolante (i) deve essere tale da coinvolgere il bromo nella reticolazione. Per questo generalmente la quantità di iodio è minore di quella del bromo e tale che il bromo partecipi alla reticolazione per ottenere un polimero con buone proprietà del vulcanizzato.

L'introduzione di tali atomi di iodio può essere realizzata tramite aggiunta di comonomeri cure-site iodurati quali iodio olefine aventi da 2 a 10 atomi di C, si vedano ad esempio l'USP 4,035,565 e USP 4,694,045, iodiofluoroalchilvinileteri, si vedano brevetto USP 4,745,165 e USP 4,564,662, EP 95107005.1. Anche lo iodio può essere introdotto come terminale di catena tramite l'aggiunta di trasferitori di catena iodurati, quali ad esempio $R_f(I)_{x'}(Br)_{y'}$, dove R_f ha il significato sopra indicato, x' e y' sono interi compresi tra 0 e 2, con $1 \leq x'+y' \leq 2$; x' essendo maggiore di 0, si vedano ad esempio i brevetti US-4,243,770 ed US-4,943,622.

E' altresì possibile impiegare come trasferitori di catena ioduri e/o bromuri di metalli alcalini od alcalinoterosi, secondo quanto descritto nella domanda di brevetto EP 407.937.

In associazione o in alternativa ai trasferitori di catena contenenti bromo, opzionalmente iodio, si possono impiegare altri trasferitori di catena noti nella tecnica, quali acetato di etile, dietilmalonato, ecc.

I fluoroelastomeri sono copolimeri del TFE o del fluoruro

di vinilidene (VDF) e almeno una olefina fluorurata avente un'insaturazione terminale, contenente almeno un atomo di fluoro su ogni atomo di carbonio del doppio legame, gli altri atomi potendo essere fluoro, idrogeno, fluoroalchile o fluoroalcoossi da 1 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente 1-4 atomi di carbonio; oppure copolimeri di olefine fluorurate come sopra definito; in entrambi i tipi può essere presente un viniletere e/o olefine non fluorurate. In particolare la struttura di base del fluoroelastomero può essere scelta tra:

- (1) copolimeri basati sul VDF, dove quest'ultimo viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: perfluoroolefine C_2-C_8 , quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP); cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene; (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_{f'0}$, dove $R_{f'0}$ è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX_1$, dove X_1 è un perfluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; olefine non fluorurate (Ol) C_2-C_8 , ad esempio etilene e propilene;
- (2) copolimeri basati sul TFE, dove quest'ultimo viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_{f2}$, dove R_{f2} è

definito come sopra; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX_0$, dove X_0 è definito come sopra; fluoroolefine C_2-C_8 contenenti atomi di idrogeno e/o cloro e/o bromo e/o iodio; olefine non fluorurate (Ol) C_2-C_8 , preferibilmente etilene.

All'interno delle classi sopra definite, composizioni monomeriche di base preferite sono le seguenti:

(a) VDF 45-85%, HFP 15-45%, 0-30% TFE; (b) VDF 50-80%, PAVE 5-50%, TFE 0-20%; (c) VDF 20-30%, Ol 10-30%, HFP e/o PAVE 18-27%, TFE 10-30%; (d) TFE 50-80%, PAVE 20-50%; (e) TFE 45-65%, Ol 20-55%, 0-30% VDF; (f) TFE 32-60%, Ol 10-40%, PAVE 20-40%.

I fluoroelastomeri possono contenere anche unità monomeriche in catena derivanti da piccole quantità di una bis-olefina (i) come descritto nella domanda di brevetto europeo 94120504.9, in generale 0,01-1% moli rispetto al polimero.

Altri fluoroelastomeri che si possono utilizzare sono quelli ad alto contenuto di fluoro, aventi ad esempio la seguente composizione:

- 33-75% in moli di tetrafluoroetilene (TFE), preferibilmente 40-60%;
- 15-45% in moli di un perfluorovinilietere (PVE), preferibilmente 20-40%;
- 10-22% in moli di fluoruro di vinilidene (VDF), preferibilmente 15-20%.

I PVE hanno formula: $CF_2=CFO-R_f$ con R_f uguale a perfluoroalchile C_1-C_6 , preferibilmente C_1-C_4 , oppure contenente uno o più gruppi eteri C_2-C_9 .

Dei polimeri sopra indicati sono ad esempio noti commercialmente i seguenti a base di VdF:
 VITON® GF, GBL 200, GBL 900 di Du Pont; TECNOFLON® P2, P819, PFR 91 di AUSIMONT.

La vulcanizzazione per via perossidica viene realizzata, secondo tecniche note, tramite aggiunta di perossidi che siano in grado di generare radicali per riscaldamento. Tra quelli più comunemente impiegati ricordiamo: dialchilperossidi, quali ad esempio di-terbutil-perossido e 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperossi)esano; dicumil perossido; dibenzoil perossido; diterbutil perbenzoato; di[1,3-dimetil-3-(terbutilperossi) butil]-carbonato. Altri sistemi perossidici sono descritti, ad esempio, nelle domande di brevetto EP-136.596 ed EP-410.351.

Alla mescola di vulcanizzazione sono poi aggiunti altri prodotti quali:

- (a) opzionalmente altri coagenti di vulcanizzazione, oltre a quelli essenziali per la presente invenzione, in quantità generalmente comprese tra 0,01 e 5% in peso, preferibilmente tra 0,1 e 1% in peso rispetto al polimero; tra di essi comunemente impiegati sono: triallil-cianurato; triallil-isocianurato (TAIC);

tris(diallilammina)-s-triazina; triallilfosfito; N,N-diallil-acrilammide; N,N,N',N'-tetraallil-malonammide; trivinil-isocianurato; 2,4,6-trivinil-metiltrisilossano, ecc.; particolarmente preferito e il TAIC;

- (b) un composto metallico, in quantità comprese tra 1 e 15%, preferibilmente tra 2 e 10%, in peso rispetto al polimero, scelto tra ossidi od idrossidi di metalli divalenti, quali ad esempio Mg, Zn, Ca o Pb, eventualmente associato ad un sale di un acido debole, quali ad esempio stearati, benzoati, carbonati, ossalati o fosfiti di Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) altri additivi convenzionali, quali cariche rinforzanti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili.

La preparazione dei fluoroelastomeri oggetto della presente invenzione può essere realizzata mediante copolimerizzazione dei monomeri in emulsione acquosa secondo metodi ben noti nella tecnica, in presenza di iniziatori radicalici (ad esempio persolfati, perfosfati, perborati o percarbonati alcalini o di ammonio), eventualmente con sali ferrosi o di argento, o di altri metalli facilmente ossidabili. Nel mezzo di reazione sono anche presenti tensioattivi, quali ad esempio carbossilati o solfonati (per)fluoroalchilici (ad esempio perfluorooctanoato di ammonio) o (per)fluoropoliossialchilenici, od altri noti nella tecnica.

Dopo che la polimerizzazione è completata, il fluoroelastomero è isolato dall'emulsione con metodi convenzionali, quali la coagulazione mediante aggiunta di elettroliti o per raffreddamento.

In alternativa, la reazione di polimerizzazione può essere effettuata in massa od in sospensione, in un liquido organico in cui è presente un opportuno iniziatore radicalico, secondo tecniche ben note.

La reazione di polimerizzazione è generalmente effettuata a temperature comprese fra 25° e 150°C, sotto pressione sino a 10MPa.

La preparazione dei fluoroelastomeri oggetto della presente invenzione viene preferibilmente effettuata in emulsione acquosa in presenza di un'emulsione, dispersione o microemulsione di perfluoropoliossialchileni, secondo quanto descritto nei brevetti US-4,789,717 ed US-4,864,006, i quali costituiscono parte integrante della presente descrizione.

I seguenti esempi vengono dati a titolo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

ESEMPI 1-3

Per la preparazione delle composizioni vulcanizzabili della presente invenzione è stata impiegata una gomma di tipo TECNOFLON® P2 (53% moli di VDF, 23% moli HFP, 24% moli TFE), contenente 0,59% in peso di bromo derivante dall'introduzione come comonomero di 2-bromo-perfluoroetilperfluoroviniletere

(BVE), avente peso molecolare medio numerico pari a 64.000 e peso molecolare medio ponderale pari a 250.000.

A 100 g di tale gomma sono stati aggiunti:

- 3 phr di perossido LUPERCO® 101 XL (2,5-dimetil-2,5-di(terbutil-perossi)esano);
- 4.3 phr di bisolefina BO avente formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$,
- 1,07 phr di TBSI (tri-n-butyl-stagno idruro) avente formula $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{S}_n-\text{H}$;
- 5 phr di ZnO;
- 30 phr di carbon black MT.

La miscelazione è stata effettuata in mescolatore aperto. La composizione della mescola e la sua viscosità Mooney (norma ASTM D1646-82) sono riportate in Tabella 1.

Sulla composizione così ottenuta è stata determinata la curva di vulcanizzazione tramite Oscillating Disk Rheometer (ODR) della ditta Monsanto (Modello 100S), secondo la norma ASTM D2084-81, operando a 177°C con un'ampiezza di oscillazione di 3°.

I dati (ODR) sono riportati in Tabella 1:

M_L (torque minimo); M_H (torque massimo); t_{s2} (tempo richiesto per un aumento del torque di 2 lb.in al di sopra di M_L); $t'50$ e $t'90$ (tempo richiesto per un aumento del 50% e 90% rispettivamente del torque).

Sul vulcanizzato sono stati determinati e riportati in



tabella:

- il compression set su O-ring a 200°C per 70 h, dopo post-curing a 230°C per (8 h + 16 h) secondo l'ASTM D395;
- le proprietà meccaniche dopo post-curing a 230°C per 8 + 16 h secondo ASTM D412-83.

ESEMPIO 2 (di confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 1 ma effettuando la reticolazione con triallil isocianurato (TAIC) (4 phr), sistema noto nell'arte al posto del sistema reticolante bisolefina BO e TBSI.

ESEMPIO 2A (di confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 1 ma utilizzando solamente la bisolefina senza l'impiego del TBSI.

ESEMPIO 3

E' stato ripetuto l'esempio 1 ma utilizzando 2,15 phr di tributyl-stagno idruro (TBSI).

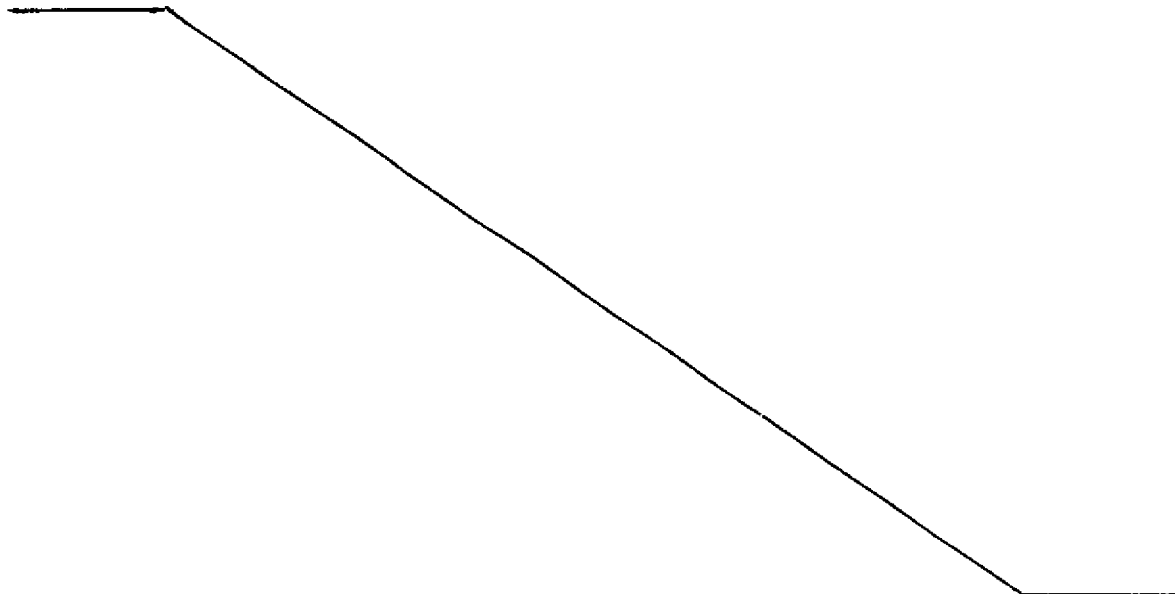


TABELLA 1

	es. 2 cfr.	es. 2A cfr.	es. 1	es. 3
Composizione della mescola				
Polimero P2 (g)	100	100	100	100
Luperco 101XL (phr)	3	3	3	3
TAIC drymix (phr)	4	-	-	-
BO (phr)	-	4,3	4,3	4,3
TBSI (phr)	-	-	1,07	2,15
ZnO (phr)	5	5	5	5
Nero carbone MT (phr)	30	30	30	30
Viscosity ML (1-10) a 121°C ASTM D1646				
Mooney (punti)	91	100	66,7	62
Caratteristiche della mescola				
ODR 177°C arc 3° (ASTM D 2084-81)				
ML (lb/in)	21,1	15,9	14	15,4
MH (lb/in)	83,5	48,2	92	105,5
tS2 (sec)	78	203	116	103
t'50 "	150	363	230	216
t'90 "	394	600	425	341
Compression set a 200°C x 70h dopo post curing 230°C x (8+16 h) (ASTM D395)				
O-ring (%)	34	62	39	32
Proprietà Meccaniche dopo post curing 230°C x (8+16 h) (ASTM D 412-83)				
Modulo a 100% (MPa)	4,9	-	-	11,4
Carico di rottura (MPa)	16,5	-	-	18,9
Allungamento a rottura (%)	219	-	-	148
Durezza Shore A (punti)	71	-	-	74

Dai risultati degli esempi in Tabella 1 si nota che la processabilità del sistema di reticolazione della presente invenzione è nettamente migliorata rispetto ai sistemi di reticolazione convenzionali perossidici (TAIC) come risulta evidente dai dati di (ODR): ML, e dal Mooney mescola.

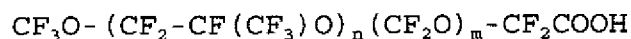
Dall'esempio 2 A si nota che la bisolefina da sola non è in grado di dare una reticolazione sufficiente.

ESEMPI 4-5

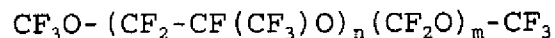
Esempio 4: Preparazione del polimero TECNOFLON® PFR91

Preparazione della microemulsione di perfluoropoliossalchileni

In un recipiente di vetro munito di agitatore sono stati miscelati 96,1 g del composto di formula:



avente $n/m=10$ e peso molecolare medio di 570, con 14,5 g di NH_4OH al 30% in volume. Sono stati quindi aggiunti 29 g di acqua demineralizzata. Al miscuglio così ottenuto sono stati aggiunti 16 g di GALDEN® D02, di formula:



avente $n/m=20$ e peso molecolare medio di 450. A temperatura compresa tra 18° e 50°C la miscela è in forma di microemulsione, e si presenta come una soluzione limpida, termodinamicamente stabile.

Reazione di polimerizzazione

In un reattore da 10 l, munito di agitatore funzionante a 545

rpm, sono stati alimentati, dopo evacuazione, 6500 g di acqua e la microemulsione di perfluoropoliossialchileni preparata come descritto più sopra. Il reattore è stato portato in pressione con una miscela monomerica avente la seguente composizione molare: 4% di VDF, 64% di perfluorometilvinilietere (PMVE); 32% di TFE. La temperatura è stata mantenuta per tutta la durata della reazione a 80°C, la pressione a 25 bar relativi.

Sono stati quindi addizionati 0,26 g di persolfato di ammonio (APS), sciolto in acqua, come iniziatore di polimerizzazione. Alla miscela di reazione sono stati poi aggiunti 13,92 g di 1,4 diiodoperfluoroetano sciolti in 25,56 g di GALDEN® D02 e 3,24 g di bromovinilietere (BVE).

Durante la reazione la pressione è stata mantenuta costante alimentando i monomeri con i seguenti rapporti molari: VDF 17%, PMVE 38%, TFE 45%. Ad ogni aumento della conversione del 5%, sono stati inviati 3,24 g di BVE.

Dopo 130 minuti dall'inizio della reazione, sono stati ottenuti 2920 g di polimero. Dal reattore, raffreddato a temperatura ambiente, è stata scaricata l'emulsione ed il polimero è stato coagulato mediante aggiunta di una soluzione acquosa di solfato di alluminio. Il polimero, separato e lavato con acqua, è stato essiccato in stufa a circolazione d'aria a 60°C per 24 ore.

In Tabella 2 sono riportate le caratteristiche del polimero

ottenuto.

TABELLA 2

ESEMPIO	4
Composizione polimero	
TFE (% moli)	47
PMVE "	33
VDF "	20
Br (% peso)	0,4
I "	0,23
Viscosità Mooney ML ^{121°C} (1+10) (ASTM D1646)	33

Il polimero è stato quindi vulcanizzato per via perossidica: in Tabella 3 vengono riportate la composizione della mescola e le caratteristiche del prodotto vulcanizzato.

ESEMPIO 5

Il polimero dell'esempio 4 è stato formulato come indicato in tabella 3 con il sistema reticolante dell'invenzione utilizzando la bisolefina dell'esempio 1. La composizione della mescola e le caratteristiche del vulcanizzato sono riportate in Tabella 3.

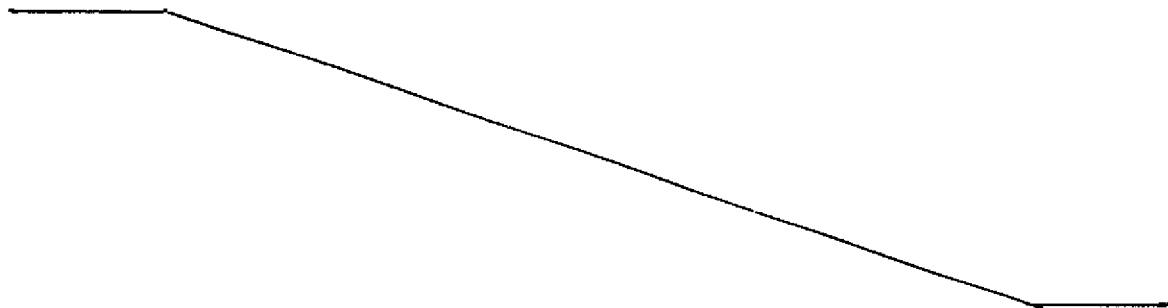
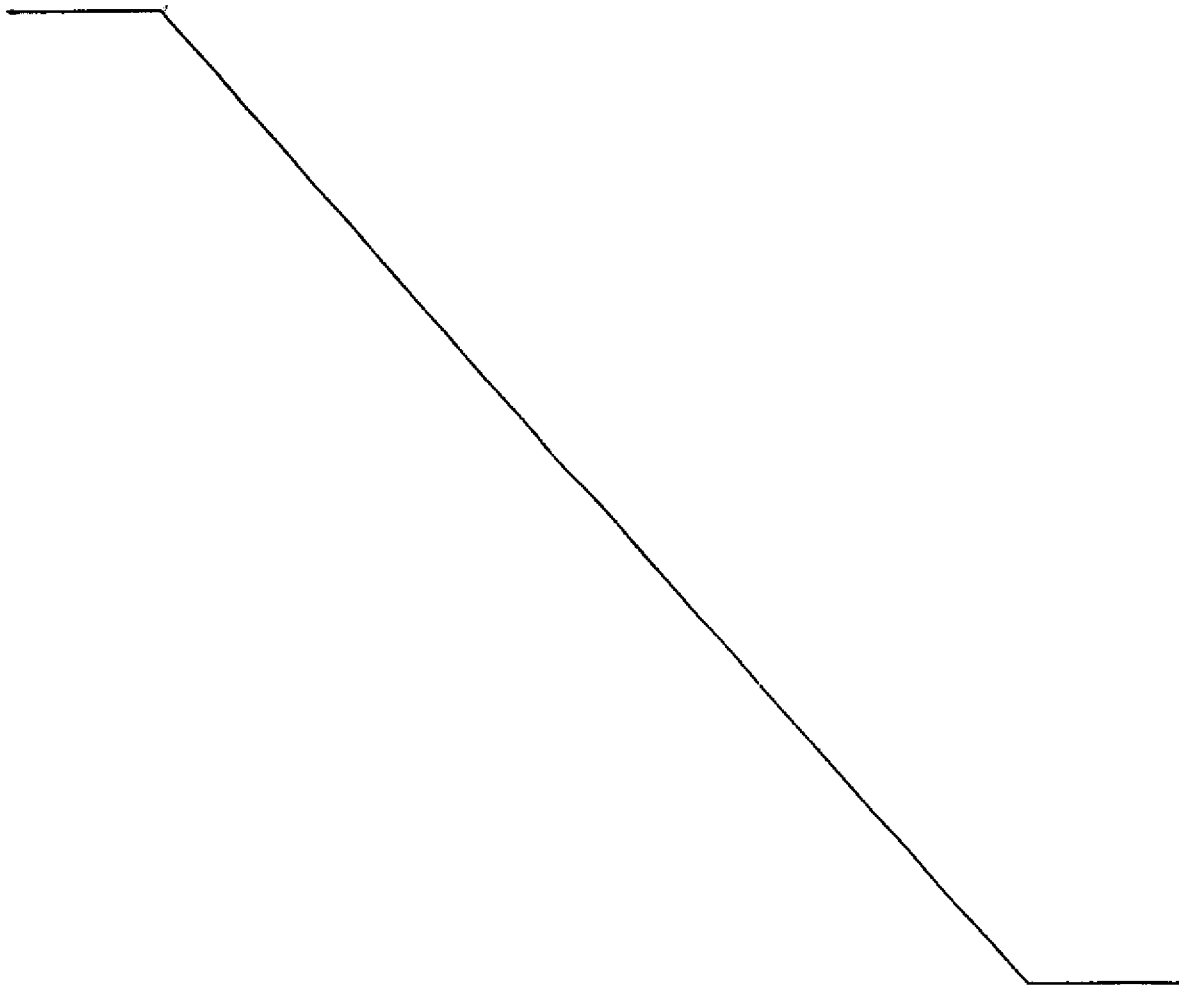


TABELLA 3

Composizione della mescola		es. 4 cfr.	es. 5
PRF 91	(g)	100	100
Luperco 101XL	(phr)	1,5	4
TAIC drymix	"	2	-
BO	"	-	4
TBSI	"	-	1,38
ZnO	"	5	5
Carbon black MT	"	15	15
Caratteristiche mescola ODR a 177°C, arc 3° (ASTM D2084-81)			
ML	(lb.in)	4	4
MH	"	102	119
ts2	(sec.)	60	57
t'50	"	78	162
t'90	"	111	258
Proprietà meccaniche dopo post curing a 200°C x 8h (ASTM D 412-83)			
Modulo a 100%	(MPa)	5,5	7,7
Carico di rottura	"	16,6	15,3
Allungamento a rottura (%)		172	185
Durezza Shore A	(punti)	66	77
Proprietà meccaniche dopo invecchiamento a 275°C x 70 h (ASTM D 573)			
Variazione Modulo 100 %	(%)	-58	-17
" carico di rottura	"	-58	-31
" allungamento a rottura	"	187	6
" durezza	(punti)	1	-2
Compression set a 200°C x 70h dopo post curing a 200°C per 8 ore (ASTM D395)			
O-Ring	(%)	21	25

Dai risultati di tabella 3 si evidenzia che la resistenza termica del vulcanizzato con il sistema reticolante della presente invenzione anche a 275°C risulta essere molto elevata, in particolare questo si vede dalle variazioni percentuali dell'allungamento a rottura.

Invece la resistenza termica della mescola vulcanizzata con i sistemi convenzionali dell'arte nota è risultata particolarmente peggiorata passando da 200°C a 275°C, si vedano i dati di allungamento in particolare; questo prodotto pertanto risulta inutilizzabile alla temperatura di invecchiamento di 275°C.

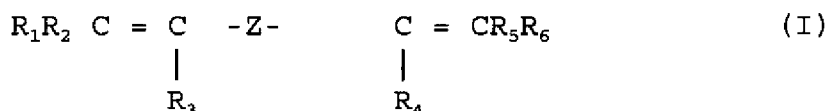




RIVENDICAZIONI

1. Sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, comprendente come elementi essenziali:

(i) un reticolante comprendente una bis-olefina avente formula generale:

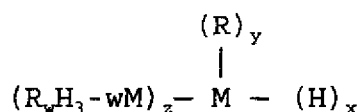


dove:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$, uguali o diversi tra loro, sono H oppure alchili C_1-C_5 ;

Z è un radicale alchilenico o cicloalchilenico C_1-C_{18} , lineare o ramificato, eventualmente contenente atomi di ossigeno, oppure un radicale (per)fluoropoliossialchilenico,

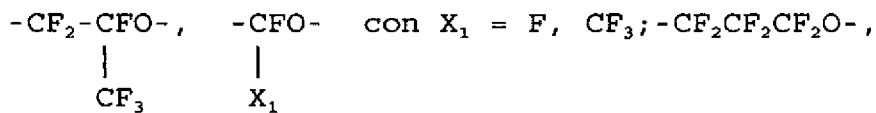
(ii) un idruro metallorganico di formula:



dove: M è scelto tra Sn, Si, Ge, Pb; x è un intero da 1 a 3; y, z sono zero oppure interi da 1 a 3, con la condizione $y + z = 4 - x$; w è un intero da 1 a 3; i gruppi R, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra: alchili C_1-C_4 , arili C_6-C_{12} , arilalchili ed alchilarili C_7-C_{14} , eventualmente contenenti gruppi nitrile e/o ossidrile; in

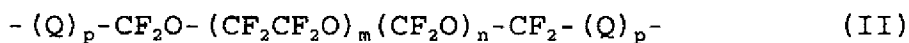
quantità comprese tra 0,2 e 10%.

2. Sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, secondo la rivendicazione 1 in cui nella formula (I) Z è un radicale perfluoroalchilenico C₄-C₈, oppure un radicale (per)fluoropoliossialchilenico comprendente unità scelte fra le seguenti -CF₂CF₂O-,



-CF₂CH₂CH₂O-; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ sono idrogeno.

3. Sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, secondo la rivendicazione 2 in cui Z è un radicale (per)fluoropoliossialchilenico di formula



dove: Q è un radicale alchilenico od ossialchilenico C₁-C₁₀; p è 0 o 1; m ed n sono numeri tali che il rapporto m/n è compreso tra 0,2 e 5 ed il peso molecolare di detto radicale (per)fluoropoliossialchilenico è compreso tra 500 e 10.000.

4. Sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore

allo iodio, secondo le rivendicazioni 1-3 in cui (i) varia fra 0,5-10% in peso rispetto al polimero, (ii) varia fra 0,5-2% in peso rispetto al polimero.

5. Sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, secondo le rivendicazioni 1-4 in cui i fluoroelastomeri sono copolimeri del TFE o del fluoruro di vinilidene (VDF) e almeno una olefina fluorurata avente un'insaturazione terminale, contenente almeno un atomo di fluoro su ogni atomo di carbonio del doppio legame, gli altri atomi potendo essere fluoro, idrogeno, fluoroalchile o fluoroalcoossi da 1 a 10 atomi di carbonio, oppure copolimeri di olefine fluorurate come sopra definito; in entrambi i tipi può essere presente un viniletere e/o olefine non fluorurate.

6. Sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, secondo la rivendicazione 5, in cui i fluoroelastomeri sono scelti fra:

(1) copolimeri basati sul VDF, dove quest'ultimo viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: perfluoroolefine C₂-C₈, quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP); cloro- e/o bromo- e/o

iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene; (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_{f,0}$, dove $R_{f,0}$ è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX_1$, dove X_1 è un perfluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; olefine non fluorurate (Ol) C_2-C_8 , ad esempio etilene e propilene;

- (2) copolimeri basati sul TFE, dove quest'ultimo viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_{f,2}$, dove $R_{f,2}$ è definito come sopra; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX_0$, dove X_0 è definito come sopra; fluoroolefine C_2-C_8 contenenti atomi di idrogeno e/o cloro e/o bromo e/o iodio; olefine non fluorurate (Ol) C_2-C_8 , preferibilmente etilene.

7. Sistema di reticolazione per fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, secondo le rivendicazioni 5 e 6, in cui le composizioni monomeriche di base sono le seguenti:

- (a) VDF 45-85%, HFP 15-45%, 0-30% TFE; (b) VDF 50-80%, PAVE 5-50%, TFE 0-20%; (c) VDF 20-30%, Ol 10-30%, HFP e/o

PAVE 18-27%, TFE 10-30%; (d) TFE 50-80%, PAVE 20-50%; (e) TFE 45-65%, Ol 20-55%, 0-30% VDF; (f) TFE 32-60%, Ol 10-40%, PAVE 20-40%;

33-75% in moli di tetrafluoroetilene (TFE),
15-45% in moli di un perfluorovinilietere (PVE),
10-22% in moli di fluoruro di vinilidene (VDF).

8. Fluoroelastomeri vulcanizzabili per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, comprendenti come sistema di reticolazione quello delle rivendicazioni da 1 a 7.
9. Fluoroelastomeri vulcanizzati per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, comprendenti come sistema di reticolazione quello delle rivendicazioni da 1 a 7.
10. Uso di fluoroelastomeri vulcanizzati per via perossidica contenenti bromo, opzionalmente iodio, il bromo essendo sempre superiore allo iodio, secondo la rivendicazione 9 per l'ottenimento di guarnizioni e anelli di tenuta.

Milano, 20 ottobre 1995

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

