



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 07 450 T2 2005.12.15

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 319 030 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 07 450.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US01/28405

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 970 808.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 02/024770

(86) PCT-Anmeldetag: 12.09.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 28.03.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.06.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 24.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.12.2005

(51) Int Cl.⁷: C08F 14/18
C08F 214/18

(30) Unionspriorität:

234597 P	22.09.2000	US
938695	24.08.2001	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Dupont Dow Elastomers L.L.C., Wilmington, Del.,
US

(72) Erfinder:

LYONS, Frederick, Donald, Wilmington, US;
MOORE, Lloyd, Albert, Wilmington, US; TANG,
Linh, Phan, West Chester, US; VIDAL, Antonio,
Wilmington, US; WEHNER, Francis, J., Lansdale,
US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLUOROELASTOMEREN

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 eingelebt, 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] Diese Erfindung betrifft ein neues Emulsionspolymerisationsverfahren für die Herstellung von Fluorelastomeren, wobei eine bestimmte Klasse von teilweise fluorierten anionischen grenzflächenaktiven Mitteln als Dispergiermittel verwendet wird.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Fluorelastomere, die eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, Ölbeständigkeit und chemische Beständigkeit haben, sind in weitem Umfang für Dichtungsmaterialien, Behälter und Schläuche verwendet wurden.

[0003] Die Herstellung solcher Fluorelastomere nach Verfahren der Emulsions- und Lösungspolymerisation ist auf dem Fachgebiet bekannt, siehe zum Beispiel die US-Patentschriften 4214060 und 4281092. Im allgemeinen werden Fluorelastomere in einem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt, wobei ein wasserlöslicher Polymerisationsinitiator und eine relativ große Menge von grenzflächenaktivem Mittel angewendet werden. Das für solche Verfahren am häufigsten verwendete grenzflächenaktive Mittel ist Ammoniumperfluoroctanoat (C-8) gewesen. Das resultierende Fluorelastomer verlässt den Reaktor in der Form einer Dispersion.

[0004] Wenn auch C-8 in dem Polymerisationsverfahren als grenzflächenaktives Mittel sehr gut arbeitet, ist es relativ teuer und seine zukünftige kommerzielle Verfügbarkeit ist ungewiss. So würde es wünschenswert sein, andere grenzflächenaktive Mittel zur Verwendung bei der Emulsionspolymerisation von Fluorelastomeren zu finden.

[0005] Khan (US-Patentschrift 4524197) offenbart ein Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung von Fluorelastomeren. Das Verfahren wendet ein grenzflächenaktives Mittel der Formel $F-(CH_2CH_2)_nCH_2CH_2-OSO_3M$ an, wobei n eine ganze Zahl von 2–8, oder Gemische davon, ist und M ein Alkalimetallkation, Wasserstoffion oder Ammoniumion ist. Dieses grenzflächenaktive Mittel hat mehrere Nachteile im Verhältnis zu C-8. Vor allen Dingen wirkt das grenzflächenaktive Mittel von Khan aufgrund der an die $-OSO_3$ -Gruppe angrenzenden aktiven Wasserstoffatome als Kettenübertragungsmittel, wobei so das Molekulargewicht des Fluorelastomers begrenzt wird. Außerdem ist es schwierig, restliche Mengen dieses grenzflächenaktiven Mittels aus dem resultierenden Fluorelastomer zu entfernen. Restliches grenzflächenaktives Mittel kann die Vulkanisation des Elastomers mit solchen gewöhnlich angewandten Härtungsmitteln wie Bisphenolen stören.

[0006] Khan und Morgan (US-Patentschrift 4380618) offenbaren ein Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung von kristallinen thermoplastischen Tetrafluorethylenhomopolymeren und -copolymeren. Das Verfahren wendet ein grenzflächenaktives Mittel der Formel $F-(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2-SO_3M$ an, wo n eine ganze Zahl von 2–8, oder Gemische davon, ist und M ein Alkalimetallkation, Wasserstoffion oder Ammoniumion ist. Die bei Khan und Morgan hergestellten kristallinen Fluorpolymere absorbieren kein grenzflächenaktives Mittel in irgendeinem wesentlichen Maße. Im Gegensatz dazu würde, weil Fluorelastomere eher amorph als kristallin sind, erwartet werden, dass dieses grenzflächenaktive Mittel in den Fluorelastomerpolymerteilchen absorbiert werden würde und so i) aufgrund der das Elastomer-molekulargewicht begrenzenden Kettenübertragung weniger wirksam bei der Polymerisation von Fluorelastomeren ist und ii) schwierig aus einem hergestellten Fluorelastomer auszuwaschen ist, wobei so die Vulkanisation nachteilig beeinflusst wird.

[0007] Blaise und Grimaud (US-Patentschrift 4025709) offenbaren ein ähnliches Verfahren für die Herstellung von kristallinen thermoplastischen Vinylidinfluoridhomopolymeren und -copolymeren. Das Verfahren wendet ein grenzflächenaktives Mittel der Formel $R_f-CH_2CH_2-SO_3M$ an, wo R_f ein perfluorierter Rest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und M ein Alkalimetallkation oder Ammoniumion ist. Wie bei Khan und Morgan absorbieren die bei Blaise und Grimaud hergestellten kristallinen Fluorpolymere grenzflächenaktives Mittel nicht in dem gleichen Maße, in dem es ein amorphes Fluorelastomer tun würde, wenn es in einem Verfahren unter Anwendung des vorstehenden grenzflächenaktiven Mittels hergestellt werden würde. So würde erwartet werden, dass dieses grenzflächenaktive Mittel die gleichen Mängel zeigt wie die grenzflächenaktiven Mittel, die in der US-Patentschrift 4380618 offenbart sind, wenn sie in einem Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Fluorelastomeren angewendet werden würden.

[0008] Baker und Zipfel (US-Patentschrift 5789508 und 5688884) offenbaren, dass das Polymerisationsverfahren von Khan und Morgan für kristalline thermoplastische Tetrafluorethylenhomopolymere und -copolymeren verbessert wird, wenn das angewandte grenzflächenaktive Mittel eine besondere Spezies der von Khan und Morgan verwendeten Gattung ist. Das bevorzugte grenzflächenaktive Mittel hat die Formel $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3M$, wobei M ein Kation mit einer Wertigkeit von 1 ist. Das letztere ist weniger toxisch als andere Spezies der Gattung. Aus den gleichen Gründen, wie sie in der vorstehenden Diskussion der Patentschrift von Khan und Morgan erwähnt wurden, würde der Fachmann nicht vorhersagen, dass das grenzflächenaktive Mittel von Baker und Zipfel in einem Verfahren zur Herstellung von Fluore-

lastomeren befriedigend sein würde.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Emulsionspolymerisationsverfahren für die Herstellung von Fluorelastomeren bereit, umfassend:

- A) Füllen eines Reaktors mit einer Menge einer wässrigen Lösung, umfassend ein grenzflächenaktives Mittel der Formel $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$, wobei n eine ganze Zahl überwiegend gleich 3 ist und wobei M ein Kation mit einer Wertigkeit von 1 ist;
- (B) Füllen des Reaktors mit einer Menge eines Monomergemischs, um ein Reaktionsmedium zu erzeugen, wobei das Monomergemisch i) von 25 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemischs, eines ersten Monomers, wobei das erste Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen, ausgewählt ist, und ii) zwischen 75 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemischs, von einem oder mehreren zusätzlichen copolymerisierbaren Monomeren, verschiedenen von dem ersten Monomer, wobei das zusätzliche Monomer aus der Gruppe, bestehend aus fluorhaltigen Olefinen, fluorhaltigen Vinylethern, Kohlenwasserstoffolefinen und Gemischen davon, ausgewählt ist, umfasst;
- (C) Polymerisieren der Monomere in Anwesenheit eines Radikalinitiators, um eine Fluorelastomerdispersion zu erzeugen, während das Reaktionsmedium bei einem pH zwischen 1 und 7, bei einem Druck zwischen 0,5 und 10 MPa und bei einer Temperatur zwischen 25°C und 130°C gehalten wird; und
- (D) Isolieren des Fluorelastomers aus der Dispersion durch Zugabe eines Koagulierungsmittels, wobei das Koagulierungsmittel ein Salz mit einem Kation, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} und einwertigen Kationen, ist.

[0010] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein härtbares Fluorelastomer, hergestellt nach dem Verfahren dieser Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung eines Fluorelastomers gerichtet. „Fluorelastomer“ bedeutet ein amorphes elastomeres Fluorpolymer. Das Fluorpolymer kann teilweise fluoriert oder perfluoriert sein. Die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellten Fluorelastomere enthalten zwischen 25 und 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Fluorelastomers, von copolymerisierten Einheiten eines ersten Monomers, welches Vinylidenfluorid (VF_2) oder Tetrafluorethylen (TFE) sein kann. Die verbleibenden

Einheiten in den Fluorelastomeren bestehen aus einem oder mehreren zusätzlichen copolymerisierten Monomeren, verschieden von dem ersten Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus fluorhaltigen Olefinen, fluorhaltigen Vinylethern, Kohlenwasserstoffolefinen und Gemischen davon.

[0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung gehören zu fluorhaltigen Olefinen, die copolymerisierbar mit dem ersten Monomer sind, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Vinylidinfluorid, Hexafluorpropylen (HFP), Tetrafluorethylen (TFE), 1,2,3,3,3-Pentafluorpropen (1-HPFP), Chlortrifluorethylen (CTFE) und Vinylfluorid.

[0013] Zu den in der vorliegenden Erfindung angewendeten fluorhaltigen Vinylethern gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Perfluor(alkylvinyl)ether. Zu Perfluor(alkylvinyl)ethern (PAVE), die zur Verwendung als Monomere geeignet sind, gehören diejenigen der Formel



wobei R_f und R_f' verschiedene lineare oder verzweigte Perfluoralkylengruppen mit 2–6 Kohlenstoffatomen sind, m und n unabhängig 0–10 sind und R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen ist.

[0014] Zu einer bevorzugten Klasse von Perfluor(alkylvinyl)ethern gehören Zusammensetzungen der Formel



wo X F oder CF_3 ist, n 0–5 ist und R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen ist.

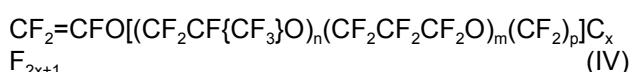
[0015] Eine am meisten bevorzugte Klasse von Perfluor(alkylvinyl)ethern schließt diejenigen Ether ein, bei denen n 0 oder 1 ist und R_f 1–3 Kohlenstoffatome enthält. Zu Beispielen solcher perfluorierter Ether gehören Perfluor(methylvinyl)ether (PMVE) und Perfluor(propylvinyl)ether (PPVE). Zu anderen verwendbaren Monomeren gehören Verbindungen der Formel



wo R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen ist, m = 0 oder 1, n = 0–5 und Z = F oder CF_3 .

[0016] Bevorzugte Mitglieder dieser Klasse sind diejenigen, bei denen R_f C_3F_7 ist, m = 0 und n = 1.

[0017] Zusätzliche Perfluor(alkylvinyl)ethermonomere schließen Verbindungen der Formel



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

[0018] Zu bevorzugten Mitgliedern dieser Klasse gehören Verbindungen, wo n = 0–1, m = 0–1 und x = 1.

[0019] Zu anderen Beispielen verwendbarer Perfluor(alkylvinyl)ether gehören



wo n = 1–5, m = 1–3 und wo vorzugsweise n = 1.

[0020] Wenn copolymerisierte Einheiten von PAVE in nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Fluorelastomeren vorhanden sind, reicht der Gehalt an PAVE im allgemeinen von 25 bis 75 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluorelastomers. Wenn Perfluor(methylvinyl)ether verwendet wird, dann enthält das Fluorelastomer vorzugsweise zwischen 30 und 55 Gew.-% copolymerisierte PMVE-Einheiten.

[0021] Kohlenwasserstoffolefine, die in den nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Fluorelastomeren verwendbar sind, schließen, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Ethylen und Propylen ein. Wenn copolymerisierte Einheiten eines Kohlenwasserstoffolefins in den nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellten Fluorelastomeren vorhanden sind, beträgt der Gehalt an Kohlenwasserstoffolefin im allgemeinen 4 bis 30 Gewichtsprozent.

[0022] Die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Fluorelastomere können gegebenenfalls auch Einheiten von einem oder mehreren Härtungsstellenmonomeren umfassen. Zu Beispielen von geeigneten Härtungsstellenmonomeren gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein: i) bromhaltige Olefine; ii) iodhaltige Olefine; iii) bromhaltige Vinylether; iv) iodhaltige Vinylether; v) fluorhaltige Olefine mit einer Nitrilgruppe; vi) fluorhaltige Vinylether mit einer Nitrilgruppe; vii) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen (2-HPFP); viii) Perfluor(2-phenoxypropylvinyl)ether und ix) nichtkonjugierte Diene.

[0023] Bromierte Härtungsstellenmonomere können andere Halogene, vorzugsweise Fluor, enthalten. Beispiele von bromiertem Olefin als Härtungsstellenmonomere sind $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$; Bromtrifluorethylen; 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (BTFB) und andere wie beispielsweise Vinylbromid, 1-Brom-2,2-difluorethylen; Perfluorallylbromid; 4-Brom-1,1,2-trifluorbuten-1; 4-Brom-1,1,3,3,4,4-hexafluorbuten; 4-Brom-3-chlor-1,1,3,4,4-pentafluorbuten; 6-Brom-5,5,6,6-tetrafluorhexen; 4-Bromperfluorbuten-1 und 3,3-Difluorallylbromid. Zu bromierten Vinylthern als Härtungsstellenmonomeren, die in der

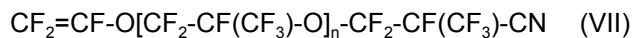
Erfindung verwendbar sind, gehören 2-Bromperfluorethylperfluorvinylether und fluorierte Verbindungen der Klasse $\text{CF}_2\text{Br}-\text{R}_f-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (R_f ist eine Perfluoralkylengruppe), wie beispielsweise $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ und Fluorvinylether der Klasse $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ oder $\text{ROCBr}=\text{CF}_2$ (wo R eine Niederalkylgruppe oder Fluoralkylgruppe ist) wie beispielsweise $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ oder $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$.

[0024] Zu geeigneten iodierten Härtungsstellenmonomeren gehören iodierte Olefine der Formel: $\text{CHR}=\text{CH}-\text{Z}-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{I}$, wobei R -H oder $-\text{CH}_3$ ist; Z ein C_1-C_{18} -(Per)fluoralkylenrest ist, linear oder verzweigt, der gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält, oder ein (Per)fluorpolyoxyalkylenrest, wie in der US-Patentschrift 5674959 offenbart ist. Andere Beispiele verwendbarer iodierter Härtungsstellenmonomere sind ungesättigte Ether der Formel: $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ und $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ und dergleichen, wobei n = 1–3 ist, wie in der US-Patentschrift 5717036 offenbart ist. Außerdem werden geeignete iodierte Härtungsstellenmonomere einschließlich Iodethylen, 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (ITFB); 3-Chlor-4-iod-3,4,4-trifluorbuten; 2-Iod-1,1,2,2-tetrafluor-1-(vinyloxy)ethan; 2-Iod-1-(perfluorvinyloxy)-1,1,2,2-tetrafluorethylen; 1,1,2,3,3,3-Hexafluor-2-iod-1-(perfluorvinyloxy)propan; 2-Iodethylvinylether, 3,3,4,5,5,5-Hexafluor-4-iodpenten und Iodtrifluorethylen in der US-Patentschrift 4694045 offenbart. Allyliodid und 2-Iodperfluorethylperfluorvinylether sind ebenfalls verwendbare Härtungsstellenmonomere.

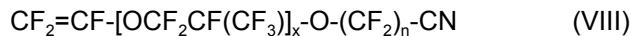
[0025] Verwendbare nitrilhaltige Härtungsstellenmonomere schließen diejenigen der nachstehend angegebenen Formeln ein.



wo n = 2–12, vorzugsweise 2–6;



wo n = 0–4, vorzugsweise 0–2;



wo x = 1–2, und n = 1–4; und



wo n = 2–4.

[0026] Diejenigen der Formel (VIII) werden bevorzugt. Besonders bevorzugte Härtungsstellenmonomere sind perfluorierte Polyether mit einer Nitrilgruppe und einer Trifluorvinylethergruppe. Ein am meisten bevorzugtes Härtungsstellenmonomer ist



d.h. Perfluor(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-octen) oder 8-CNVE.

[0027] Zu Beispielen nichtkonjugierter Diene als Härtungsstellenmonomere gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, 1,4-Pentadien; 1,5-Hexadien; 1,7-Octadien; 3,3,4,4-Tetrafluor-1,5-hexadien und andere, wie beispielsweise diejenigen, die in der kanadischen Patentschrift 2067891 und der europäischen Patentschrift 0784064A1 offenbart sind. Ein geeignetes Trien ist 8-Methyl-4-ethyliden-1,7-octadien.

[0028] Von den vorstehend aufgeführten Härtungsstellenmonomeren gehören zu den bevorzugten Verbindungen für Situationen, bei denen das Fluorelastomer mit Peroxid gehärtet wird, 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (BTFB); 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (ITFB); Allyliodid; Bromtrifluorethylen und 8-CNVE. Wenn das Fluorelastomer mit einem Polyol gehärtet wird, ist 2-HPFP oder Perfluor(2-phenoxypropylvinyl)ether das bevorzugte Härtungsstellenmonomer. Wenn das Fluorelastomer mit einem Tetraamin, Bis(aminophenol) oder Bis(thioaminophenol) gehärtet wird, ist 8-CNVE das bevorzugte Härtungsstellenmonomer.

[0029] Einheiten des Härtungsstellenmonomers, wenn sie in den nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellten Fluorelastomeren vorhanden sind, sind typischerweise mit einem Gehalt von 0,05–10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluorelastomers), vorzugsweise 0,05–5 Gew.-% und am meisten bevorzugt zwischen 0,05 und 3 Gew.-%, vorhanden.

[0030] Zu speziellen Fluorelastomeren, die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden können, gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, umfassend copolymerisierte Einheiten von i) Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen; ii) Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen; iii) Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; iv) Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; v) Vinylidenfluorid, Perfluor(methylvinyl)ether, Tetrafluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; vi) Vinylidenfluorid, Perfluor(methylvinyl)ether, Tetrafluorethylen und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; vii) Vinylidenfluorid, Perfluor(methylvinyl)ether, Tetrafluorethylen und 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen; viii) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und Ethylen; ix) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether, Ethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; x) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether, Ethylen und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; xi) Tetrafluorethylen, Propylen und Vinylidenfluorid; xii) Tetrafluorethylen

und Perfluor(methylvinyl)ether; xiii) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und Perfluor(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-octen); xiv) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; xv) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 und xvi) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und Perfluor(2-phenoxypropylvinyl)ether.

[0031] Außerdem können iodhaltige Endgruppen, bromhaltige Endgruppen oder Gemische davon gegebenenfalls an einem oder beiden von den Enden der Fluorelastomerpolymerkette vorhanden sein, zurückzuführen auf die Verwendung von Kettenübertragungsmitteln oder Mitteln zur Regulierung des Molekulargewichts während der Herstellung der Fluorelastomere. Der Anteil von Kettenübertragungsmittel, wenn angewendet, wird berechnet, um zu einem Iod- oder Bromgehalt in dem Fluorelastomer in dem Bereich von 0,005–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05–3 Gew.-%, zu führen.

[0032] Zu Beispielen von Kettenübertragungsmitteln gehören iodhaltige Verbindungen, die zur Einbringung von gebundenem Iod an einem oder beiden Enden der Polymermoleküle führen. Methyleniodid; 1,4-Diodperfluor-n-butan und 1,6-Diod-3,3,4,4-tetrafluorhexan sind typisch für solche Mittel. Zu anderen iodierten Kettenübertragungsmitteln gehören 1,3-Diodperfluorpropan; 1,6-Diodperfluorhexan; 1,3-Diod-2-chlorperfluorpropan; 1,2-Di(ioddifluormethyl)perfluorcyclobutan; Monoiodperfluorethan; Monoiodperfluorbutan; 2-Iod-1-hydroperfluorethan usw. Ebenfalls dazu gehören die Cyan-Iod-Kettenübertragungsmittel, die in der europäischen Patentanmeldung 0868447 offenbart sind. Besonders bevorzugt werden diiodierte Kettenübertragungsmittel.

[0033] Zu Beispielen bromierter Kettenübertragungsmittel gehören 1-Brom-2-iodperfluorethan; 1-Brom-3-iodperfluorpropan; 1-Iod-2-Brom-1,1-difluorethan und andere, wie sie beispielsweise in der US-Patentschrift 5151492 offenbart sind.

[0034] Zu anderen Kettenübertragungsmitteln, die zur Verwendung in dem Verfahren dieser Erfindung geeignet sind, gehören diejenigen, die in der US-Patentschrift 3707529 offenbart sind. Zu Beispielen solcher Mittel gehören Isopropanol, Diethylmalonat, Ethylacetat, Kohlenstofftetrachlorid, Aceton und Decylmercaptan.

[0035] Härtungsstellenmonomere und Kettenübertragungsmittel können pur oder als Lösungen in den Reaktor gegeben werden. Zusätzlich dazu, in den Reaktor nahe am Beginn der Polymerisation eingeführt zu werden, können Mengen des Kettenübertragungsmittels während des gesamten Zeitraums der Polymerisationsreaktion hinzugegeben werden, ab-

hängig von der gewünschten Zusammensetzung des Fluorelastomers, das hergestellt wird, dem Kettenübertragungsmittel, das angewendet wird, und der gesamten Reaktionszeit.

[0036] Ein fluorhaltiges grenzflächenaktives Mittel der Formel $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$, wo n eine ganze Zahl überwiegend gleich 3 ist, wobei M ein Kation mit einer Wertigkeit von 1 ist (z.B. H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ usw.), wird als Dispergiermittel in dem Polymerisationsverfahren dieser Erfindung angewendet. Die Säureform (d.h. M ist H^+) ist wegen ihrer erhöhten Löslichkeit in Wasser das bevorzugte grenzflächenaktive Mittel. Jedoch arbeiten alle Formen bei der Polymerisation von Fluorelastomeren gut.

[0037] Wenn n überwiegend kleiner als 3 ist, kann das grenzflächenaktive Mittel keine stabile Emulsion bilden und Reaktorverschmutzung kann auftreten. Wenn n überwiegend größer als 3 ist, können während des Polymerisationsverfahrens übermäßige Mengen von Schaum erzeugt werden und es kann schwer werden das grenzflächenaktive Mittel aus dem Fluorelastomer auszuwaschen. Das grenzflächenaktive Mittel, in dem n überwiegend 3 ist (d.h., wenn die Hauptfraktion des grenzflächenaktiven Mittels die Formel $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2SO_3M$ hat), ist im Handel von DuPont als fluorhaltiges grenzflächenaktives Mittel Zonyl® FS-62 erhältlich, welches eine wässrige Lösung mit 25 Gew.-% grenzflächenaktivem Mittel (mit einem Hauptanteil einer Fraktion, in der n 3 ist, und kleineren Anteilen von Fraktionen, in denen n 2 und 4–7 ist) und 2 Gew.-% Essigsäure ist. Eine andere grenzflächenaktive Zusammensetzung, in der n überwiegend 3 ist, ist von Atofina als Forofac® 1033D erhältlich.

[0038] Die Menge von grenzflächenaktivem Mittel, die in der wässrigen Emulsionspolymerisationslösung angewendet werden soll, wird bestimmt, indem Emulsionsstabilität und Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Schaumerzeugung abgestimmt werden. Wenn zu wenig grenzflächenaktives Mittel verwendet wird, tritt übermäßige Reaktorverschmutzung ein und die Reaktionsgeschwindigkeit kann unerwünscht langsam sein. Wenn zu viel grenzflächenaktives Mittel verwendet wird, wird übermäßiger Schaum erzeugt. In einem Emulsionspolymerisationsverfahren dieser Erfindung beträgt die angewendete Menge des grenzflächenaktiven Mittels typischerweise 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf des Gesamtgewicht des Fluorelastomers, das hergestellt wird. Die Art des Monomers, das polymerisiert werden soll, beeinflusst die Emulsionsstabilität. Zum Beispiel erfordern Fluorelastomere, die copolymerisierte Einheiten von Tetrafluorethylen, Propylen und Vinylidenfluorid enthalten, typischerweise 0,5 bis 2 Gew.-% grenzflächenaktives Mittel, während Fluorelastomere, die copolymerisierte Einheiten von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen enthalten, im allge-

meinen nur 0,1 bis 0,3 Gew.-% grenzflächenaktives Mittel erfordern. Überraschenderweise erfordert die Herstellung von Fluorelastomeren, die 35 Gew.-% oder mehr Vinylidenfluorid enthalten, nur 0,1 bis 0,15 Gew.-% grenzflächenaktives Mittel, um eine stabile Fluorelastomerdispersion herzustellen, und die Umwandlungsgeschwindigkeit ist schneller, als der Fachmann aus früherer Erfahrung bei der Herstellung der gleichen Fluorelastomere, aber unter Verwendung von C-8 als dem grenzflächenaktiven Mittel, erwarten würde. Die vorstehenden Mengen basieren auf dem Anteil an aktivem Bestandteil, nicht auf dem Anteil einer Lösung des grenzflächenaktiven Mittels, die weniger als 100% aktiven Bestandteil enthält.

[0039] Das Emulsionspolymerisationsverfahren dieser Erfindung kann ein kontinuierliches, Halbchargen- oder Chargenverfahren sein.

[0040] In dem Halbchargen-Emulsionspolymerisationsverfahren dieser Erfindung wird ein gasförmiges Monomergemisch einer gewünschten Zusammensetzung (anfängliche Monomercharge) in einen Reaktor eingeführt, welcher eine wässrige Lösung enthält. Der Reaktor ist typischerweise nicht vollständig mit der wässrigen Lösung gefüllt, so dass ein Dampfraum verbleibt. Die wässrige Lösung umfasst ein fluorhaltiges grenzflächenaktives Mittel als Dispergiermittel der vorstehend diskutierten Art. Gegebenenfalls kann die wässrige Lösung einen pH-Puffer, wie beispielsweise einen Phosphat- oder Acetatpuffer, zum Regeln des pH der Polymerisationsreaktion enthalten. An Stelle eines Puffers kann eine Base, wie beispielsweise NaOH, verwendet werden, um den pH zu regeln. Im allgemeinen wird der pH zwischen 1 und 7 (vorzugsweise 3–7), abhängig von der Art des herzustellenden Fluorelastomers, geregelt. Alternativ oder zusätzlich kann pH-Puffer oder Base zu verschiedenen Zeiten während der Polymerisationsreaktion in den Reaktor gegeben werden, entweder allein oder in Kombination mit anderen Bestandteilen, wie beispielsweise Polymerisationsinitiator, flüssiges Härtungsstellenmonomer oder Kettenübertragungsmittel. Auch kann die anfängliche wässrige Lösung gegebenenfalls einen wasserlöslichen anorganischen Peroxid-Polymerisationsinitiator enthalten.

[0041] Die anfängliche Monomercharge enthält eine Menge eines ersten Monomers von entweder TFE oder VF₂ und ein oder mehrere zusätzliche Monomere, die von dem ersten Monomer verschieden sind. Die Menge von in der anfänglichen Charge enthaltinem Monomergemisch wird eingestellt, um zu einem Reaktordruck zwischen 0,5 und 10 MPa zu führen.

[0042] Das Monomergemisch wird in dem wässrigen Medium dispergiert, und gegebenenfalls kann an diesem Punkt auch ein Kettenübertragungsmittel hin-

zugegeben werden, während das Reaktionsgemisch bewegt wird, typischerweise durch mechanisches Rühren. In der anfänglichen gasförmigen Monomercharge wird die relative Menge jedes Monomers durch die Reaktionskinetik diktiert und wird eingestellt, um zu einem Fluorelastomer mit dem gewünschten Verhältnis von copolymerisierten Monomereinheiten zu führen (d.h., sehr langsam reagierende Monomere müssen in einer größeren Menge relativ zu den anderen Monomeren vorhanden sein, als in der Zusammensetzung des Fluorelastomers, das hergestellt werden soll, erwünscht ist).

[0043] Die Temperatur des Halbchargenreaktionsgemisches wird in dem Bereich von 25°C–130°C, vorzugsweise 50°C–100°C, gehalten. Die Polymerisation beginnt, wenn der Initiator sich entweder thermisch zersetzt oder mit Reduktionsmittel reagiert und die resultierenden Radikale mit dem dispergierten Monomer reagieren.

[0044] Zusätzliche Mengen der gasförmigen Hauptmonomere und des Härtungsstellenmonomers (inkrementale Zufuhr) werden mit einer geregelten Geschwindigkeit während der Polymerisation hinzugegeben, um einen konstanten Reaktordruck bei einer geregelten Temperatur aufrecht zu erhalten. Das relative Verhältnis von in der inkrementalen Zufuhr enthaltenen Monomeren wird so eingestellt, dass es ungefähr das gleiche wie das gewünschte Verhältnis von copolymerisierten Monomereinheiten in dem resultierenden Fluorelastomer ist. So enthält die inkrementale Zufuhr zwischen 25 und 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, eines ersten Monomers von entweder TFE oder VF₂ und 75 bis 30 Gewichtsprozent von einem oder mehreren zusätzlichen Monomeren, die verschieden von dem ersten Monomer sind. Ein Kettenübertragungsmittel kann gegebenenfalls zu einem beliebigen Zeitpunkt während dieses Stadiums der Polymerisation in den Reaktor eingeführt werden. Zusätzliches fluorhaltiges grenzflächenaktives Mittel und Polymerisationsinitiator können ebenfalls während dieses Stadiums dem Reaktor zugeführt werden. Die Menge von erzeugtem Polymer ist ungefähr gleich der kumulativen Menge der inkrementalen Monomerzufuhr. Der Fachmann wird erkennen, dass das Molverhältnis von Monomeren in der inkrementalen Zufuhr nicht notwendigerweise genau das gleiche ist wie das der gewünschten (d.h. ausgewählten) Zusammensetzung der copolymerisierten Monomereinheiten in dem resultierenden Fluorelastomer, weil die Zusammensetzung der anfänglichen Charge nicht genau die sein kann, die für die ausgewählte endgültige Fluorelastomerzusammensetzung erforderlich ist, oder weil ein Anteil der Monomere in der inkrementalen Zufuhr sich in den bereits erzeugten Polymeriteilchen lösen kann, ohne zu reagieren. Polymerisationszeiten in dem Bereich von 2 bis 30 Stunden werden typischerweise in diesem Halbchargenpoly-

merisationsverfahren verwendet.

[0045] Das kontinuierliche Emulsionspolymerisationsverfahren dieser Erfindung unterscheidet sich von dem Halbchargenverfahren in der folgenden Weise. Der Reaktor wird vollständig mit wässriger Lösung gefüllt, so dass es keinen Dampfraum gibt. Gasförmige Monomere und Lösungen von anderen Bestandteilen, wie beispielsweise wasserlösliche Monomere, Kettenübertragungsmittel, Puffer, Basen, Polymerisationsinitiator, grenzflächenaktives Mittel usw., werden dem Reaktor in gesonderten Strömen mit einer konstanten Geschwindigkeit zugeführt. Die Zuführungsgeschwindigkeiten werden so geregelt, dass die mittlere Aufenthaltszeit des Polymers in dem Reaktor im allgemeinen zwischen 0,2 und 4 Stunden liegt. Kurze Aufenthaltszeiten werden für reaktive Monomere angewendet, während weniger reaktive Monomere wie beispielsweise Perfluor(alkylvinyl)ether mehr Zeit erfordern. Die Temperatur des Reaktionsgemisches in dem kontinuierlichen Verfahren wird in dem Bereich von 25°C–130°C, vorzugsweise 80°C–120°C, gehalten.

[0046] In dem Verfahren dieser Erfindung wird die Polymerisationstemperatur in dem Bereich von 25°–130°C gehalten. Wenn die Temperatur unter 25°C liegt, ist die Geschwindigkeit der Polymerisation zu langsam für eine effiziente Reaktion im kommerziellen Maßstab, während, wenn die Temperatur über 130°C liegt, der Reaktordruck, der erforderlich ist, um die Polymerisation aufrecht zu erhalten, zu hoch ist, um praktisch zu sein.

[0047] Der Polymerisationsdruck wird in dem Bereich von 0,5 bis 10 MPa, vorzugsweise 1 bis 6,2 MPa, geregelt. In einem Halbchargenverfahren wird der gewünschte Polymerisationsdruck am Anfang durch Einstellen der Menge von gasförmigen Monomeren in der anfänglichen Charge erreicht, und nachdem die Reaktion initiiert ist, wird der Druck durch Regeln der inkrementalen Zufuhr gasförmiger Monomere eingestellt. In einem kontinuierlichen Verfahren wird der Druck mittels eines Gegendruckreglers in der Ausströmleitung der Dispersion eingestellt. Der Polymerisationsdruck wird in dem vorstehenden Bereich eingestellt, weil, wenn er unter 1 MPa ist, die Monomerkonzentration in dem Polymerisationsreaktionssystem zu niedrig ist, um eine befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Außerdem vergrößert sich das Molekulargewicht nicht ausreichend. Wenn der Druck über 10 MPa ist, sind die Kosten der erforderlichen Hochdruckausstattung sehr hoch.

[0048] Die Menge von erzeugtem Fluorelastomer-copolymer ist ungefähr gleich der Menge der eingefüllten inkrementalen Zufuhr und liegt in dem Bereich von 10–30 Gewichtsteilen Copolymer pro 100 Gewichtsteilen wässrigem Medium, vorzugsweise in dem Bereich von 20–25 Gewichtsteilen des Copoly-

mers. Das Maß der Copolymererzeugung wird in dem vorstehenden Bereich eingestellt, weil, wenn es kleiner als 10 Gewichtsteile ist, die Produktivität unerwünscht niedrig ist, während, wenn es über 30 Gewichtsteilen ist, die Feststoffgehalt zu hoch für befriedigendes Rühren wird.

[0049] Wasserlösliche Peroxide, die verwendet werden können, um die Polymerisation in dieser Erfindung zu initiieren, schließen zum Beispiel die Ammonium-, Natrium- oder Kaliumsalze von Hydrogenper sulfat ein. In einer Initiierung vom Redoxtyp ist ein Reduktionsmittel wie beispielsweise Natriumsulfit zusätzlich zu dem Peroxid vorhanden. Diese wasserlöslichen Peroxide können allein oder als Gemisch von zwei oder mehreren Arten verwendet werden. Die Menge, die verwendet werden soll, wird im allgemeinen in dem Bereich von 0,01 bis 0,4, vorzugsweise 0,05 bis 0,3, Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Polymer ausgewählt. Während der Polymerisation werden einige von den Kettenenden des Fluorelastomerpolymers mit Fragmenten besetzt, die durch die Zersetzung dieser Peroxide erzeugt werden.

[0050] Gegebenenfalls können Fluorelastomer gummi oder -krümel aus den durch das Verfahren dieser Erfindung erzeugten Fluorelastomerdispersionen durch die Zugabe eines Koagulierungsmittels zu der Dispersion isoliert werden. Ein beliebiges auf dem Fachgebiet bekanntes Koagulierungsmittel kann verwendet werden. Vorzugsweise wird ein Koagulierungsmittel gewählt, das ein wasserlösliches Salz mit dem in der Dispersion enthaltenen grenzflächenaktiven Mittel bildet. Andernfalls kann ausgefälltes Salz des grenzflächenaktiven Mittels in dem isolierten Fluorelastomer mitgeschleppt werden und dann das Härten des Fluorelastomers mit Härtungsmitteln vom Bisphenol-Typ verzögern.

[0051] In einem Isolationsverfahren wird die Fluorelastomerdispersion auf einen pH von weniger als 4 eingestellt und dann durch Zugabe eines Aluminiumsalzes koaguliert. Unerwünschte unlösliche Aluminiumhydroxide bilden sich bei pH-Werten von mehr als 4. Zu Aluminiumsalzen, die als Koagulierungsmittel verwendbar sind, gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Aluminiumsulfat und Alaune der allgemeinen Formel $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, wobei M' ein einwertiges Kation außer Lithium ist. Das resultierende koagulierte Fluorelastomer kann dann filtriert, gewaschen und getrocknet werden. Dieses Isolationsverfahren ist besonders nützlich, wenn das in dem Emulsionspolymerisationverfahren angewendete grenzflächenaktive Mittel eine wesentliche Menge einer Spezies des grenzflächenaktiven Mittels mit einer Perfluoralkylgruppe mit großer Kettenlänge (d.h. > 4 Kohlenstoffatome) enthält. In diesem Fall bilden andere potentielle Koagulantien, wie beispielsweise Calcium- oder Magnesiumsalze, unlösliche Salze mit dem grenzflächenaktiven Mittel, was bewirkt, dass

das grenzflächenaktive Mittel aus der Lösung herausfällt und in dem Fluorelastomer mitgeschleppt wird. Besondere Sorgfalt muss dann darauf verwendet werden, den größten Teil des restlichen grenzflächenaktiven Mittels aus dem Fluorelastomer auszuwaschen. Restliches grenzflächenaktives Mittel kann die anschließende Verarbeitung und die Eigenschaften des Fluorelastomers nachteilig beeinflussen.

[0052] Zusätzlich zu Aluminiumsalzen können ohne weiteres gewöhnliche Koagulierungsmittel, wie beispielsweise Calciumsalze (z.B. Calciumnitrat) oder Magnesiumsalze (z.B. Magnesiumsulfat) und einige Salze von einwertigen Kationen (z.B. Natriumchlorid oder Kaliumchlorid) verwendet werden, um Fluorelastomere zu koagulieren, die in einem Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden, das ein grenzflächenaktives Mittel anwendet, das eine große Fraktion von Spezies aufweist, die eine Perfluoralkylgruppe mit einer kürzeren Kettenlänge (d.h. 2–4 Kohlenstoffatome) aufweisen. Salze von Calcium-, Magnesium- oder einwertigen Kationen mit derartigen kurzkettenigen grenzflächenaktiven Mitteln sind wasserlöslich und so leicht aus dem Fluorelastomer entfernbare.

[0053] Ein anderer Aspekt dieser Erfindung sind die härbaren Fluorelastomere, die durch das Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden. Solche Fluorelastomere werden im allgemeinen geformt und dann während der Verarbeitung zu Fertigprodukten, wie beispielsweise Dichtungen, Drahtbeschichtungen, Schläuche usw., vulkanisiert. Geeignete Vulkanisationsverfahren wenden zum Beispiel Polyol-, Polyanil-, organische Peroxid-, Organozinn-, Bis(aminophenol)-, Tetraamin- oder Bis(thioaminophenol)verbindungen als Härtungsmittel an.

[0054] Die Fluorelastomere, die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden, sind in vielen industriellen Anwendungen, einschließlich Dichtungen, Drahtbeschichtungen, Schlauchmaterial und Laminaten, verwendbar.

BEISPIELE

TESTVERFAHREN

[0055] Die Mooney-Viskosität, ML (1+10), wurde entsprechend ASTM D1646 mit einem Rotor vom Typ L (groß) bei 121°C bestimmt, wobei eine Vorheizzeit von einer Minute und eine Rotorbetriebszeit von 10 Minuten verwendet wurden.

[0056] Die Erfindung wird weiterhin, ohne aber dadurch begrenzt zu sein, durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

BEISPIEL 1

[0057] Ein VF₂/HFP-Fluorelastomer wurde durch

das kontinuierliche Emulsionspolymerisationsverfahren der Erfindung in einem gut gerührten, mit Flüssigkeit vollständig gefüllten 4,0-Liter-Edelstahlreaktionsgefäß bei 120°C hergestellt. Eine wässrige Lösung, bestehend aus 4,39 g/Stunde (g/h) Ammoniumpersulfat (Initiator), 2,04 g/h Natriumhydroxid (bildet ein pH-Puffersystem mit der Essigsäure, die in dem grenzflächenaktiven Mittel enthalten ist), 13,4 g/h einer Lösung des fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mittels Zonyl® FS-62 (25 Gew.-% aktiver Bestandteil) und 2,40 g/h Isopropanol (Kettenübertragungsmittel) in deionisiertem Wasser, wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 10 l/Stunde zugeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rückschlagregelventils in der Ausströmleitung bei einem Druck von 6,2 MPa auf einem vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Niveau gehalten. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Einführung eines gasförmigen Monomergemisches, bestehend aus 872 g/h Vinylidenfluorid (VF₂) und 674 g/h Hexafluorpropylen (HFP), zugeführt durch einen Diaphragmakompressor, initiiert. Nach 1,5 Stunden wurde das Sammeln des resultierenden Fluorelastomerlatex begonnen und für 4 Stunden fortgesetzt. Der Latex, der einen pH von 3,85 hatte und 19,5 Gew.-% Feststoffe enthielt, wurde in einem Entgasungsbehälter bei Atmosphärendruck von restlichen Monomeren getrennt. Das Fluorelastomerkrümelpunkt wurde unter Verwendung von Kaliumaluminiumsulfatlösung isoliert. Dem koagulierten Fluorelastomerpolymer wurde erlaubt, sich abzusetzen, überstehende Dispersionslösung wurde entfernt, und das Polymer wurde gewaschen, indem es vor dem Filtrieren drei Mal in Wasser wieder aufgeschlämmt wurde. Die feuchten Krümel wurden in einem Heißluftofen bei ungefähr 50°–65°C bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Etwa 7,93 kg Fluorelastomer wurden bei einer Gesamtumwandlung von 94,4% gewonnen. Das Produkt, das 59,03 Gew.-% VF₂-Einheiten und 40,97 Gew.-% HFP-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von –18°C, wie durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) (Heizmodus, 10°C/min, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,78 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylethylketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 48.

VERGLEICHSBEISPIEL A

[0058] Ein VF₂/HFP-Fluorelastomer wurde durch ein kontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren des Stands der Technik in einem gut gerührten, mit Flüssigkeit vollständig gefüllten 2,0-Liter-Edelstahlreaktionsgefäß bei 120°C hergestellt. Eine wässrige Lösung, bestehend aus 2,39 g/h Ammoniumpersulfat, 5,50 g/h Dinatriumhydrogenphosphat-Heptahydrat (pH-Puffer), 3,60 g/h Ammoniumperfluoroctanoat (grenzflächenaktives Mittel C-8), und 1,55 g/h Isopropanol in deionisiertem Wasser,

wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 6 l/Stunde zugeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rückschlagregelventils in der Ausströmleitung bei einem Druck von 6,2 MPa auf einem vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Niveau gehalten. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Einführung eines gasförmigen Monomergemisches, bestehend aus 872 g/h Vinylidenfluorid (VF₂) und 674 g/h Hexafluorpropylen (HFP), zugeführt durch einen Diaphragmakompressor, initiiert. Nach 1,5 Stunden wurde das Sammeln des resultierenden Fluorelastomerlatex begonnen und für 4 Stunden fortgesetzt. Der Latex, der einen pH von 3,85 hatte und 19,5 Gew.-% Feststoffe enthielt, wurde in einem Entgasungsbehälter bei Atmosphärendruck von restlichen Monomeren getrennt. Das Fluorelastomerkrümelpunkt wurde unter Verwendung von Kaliumaluminiumsulfatlösung isoliert. Dem koagulierten Fluorelastomerpolymer wurde erlaubt, sich abzusetzen, überstehende Dispersionslösung wurde entfernt, und das Polymer wurde gewaschen, indem es vor dem Filtrieren drei Mal in Wasser wieder aufgeschlämmt wurde. Die feuchten Krümel wurden in einem Heißluftofen bei ungefähr 50°–65°C bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Etwa 5 kg Fluorelastomer wurden bei einer Gesamtumwandlung von 92,3% gewonnen. Das Produkt, das 59,3 Gew.-% VF₂-Einheiten und 40,7 Gew.-% HFP-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von –18°C, wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/min, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,94 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylethylketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 47.

BEISPIEL 2

[0059] Ein VF₂/HFP/TFE-Fluorelastomerpolymer wurde durch ein kontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren der Erfindung in einem gut gerührten, mit Flüssigkeit vollständig gefüllten 4,0-Liter-Edelstahlreaktionsgefäß bei 115°C hergestellt. Eine wässrige Lösung, bestehend aus 3,74 g/Stunde (g/h) Ammoniumpersulfat, 2,33 g/h Natriumhydroxid, 13,4 g/h einer Lösung des fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mittels Zonyl® FS-62 (25 Gew.-% A.I.) und 2,4 g/h Isopropanol in deionisiertem Wasser, wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 10 l/Stunde zugeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rückschlagregelventils in der Ausströmleitung bei einem Druck von 6,2 MPa auf einem vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Niveau gehalten. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Einführung eines gasförmigen Monomergemisches, bestehend aus 632 g/h Tetrafluorethylen (TFE), 1147 g/h Vinylidenfluorid (VF₂) und 939 g/h Hexafluorpropylen (HFP), zugeführt durch einen Diaphragmakompressor, initiiert. Nach 2,0 Stunden wurde das Sammeln des resultierenden Fluorelastomerlatex begonnen und für 6

Stunden fortgesetzt. Der Latex, der einen pH von 4,57 hatte und 20,4 Gew.-% Feststoffe enthielt, wurde in einem Entgasungsbehälter bei Atmosphärendruck von restlichen Monomeren getrennt. Das Fluorelastomerkrümelprodukt wurde unter Verwendung von Aluminiumsulfatlösung isoliert. Dem koagulierten Fluorelastomerpolymer wurde erlaubt, sich abzusetzen, überstehende Dispersionslösung wurde entfernt und das Polymer wurde gewaschen, indem es vor dem Filtrieren drei Mal in Wasser wieder aufgeschlämmt wurde. Die feuchten Krümel wurden in einem Heißluftofen bei ungefähr 50°–65°C bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Etwa 15,35 kg Fluorelastomer wurden bei einer Gesamtumwandlung von 95,6% gewonnen. Das Produkt, das 24,28 Gew.-% TFE-Einheiten, 43,70 Gew.-% VF₂-Einheiten und 32,02 Gew.-% HFP-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von –13°C, wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/min, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,72 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylethylketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 62.

VERGLEICHSBEISPIEL B

[0060] Ein VF₂/HFP/TFE-Fluorelastomer wurde durch ein kontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren des Stands der Technik in einem gut gerührten, mit Flüssigkeit vollständig gefüllten 4,0-Liter-Edelstahlreaktionsgefäß bei 115°C hergestellt. Eine wässrige Lösung, bestehend aus 3,59 g/Stunde (g/h) Ammoniumpersulfat, 8,30 g/h Dinatriumhydrogenphosphat-Heptahydrat, 7,20 g/h Ammoniumperfluorooctanoat und 2,30 g/h Isopropanol in deionisiertem Wasser, wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 10 l/Stunde zugeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rückschlagregelventils in der Ausströmleitung bei einem Druck von 6,2 MPa auf einem vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Niveau gehalten. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Einführung eines gasförmigen Monomergemisches, bestehend aus 667 g/h Tetrafluorethylen (TFE), 872 g/h Vinylidenfluorid (VF₂) und 1138 g/h Perfluor(methylvinyl)ether (PMVE), zugeführt durch einen Diaphragmakompressor, initiiert. Nach weiteren 15 Minuten wurde 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (BTFB) mit einer Geschwindigkeit von 40,0 g/h hinzugegeben. Nach 2,0 Stunden wurde das Sammeln des resultierenden Fluorelastomerlatex begonnen und für 6 Stunden fortgesetzt. Der Latex, der einen pH von 3,87 hatte und 20,7 Gew.-% Feststoffe enthielt, wurde in einem Entgasungsbehälter bei Atmosphärendruck von restlichen Monomeren getrennt. Das Fluorelastomerkrümelprodukt wurde aus dem Latex isoliert, indem der pH mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 3 verringert wurde und mit Aluminiumsulfatlösung koaguliert wurde. Dem koagulierten Fluorelastomerpolymer wurde erlaubt, sich abzusetzen, überstehende Dispersionslösung wurde entfernt und das Polymer wurde gewaschen, indem es vor dem Filtrieren drei Mal in Wasser wieder aufgeschlämmt wurde. Die feuchten Krümel wurden in einem Heißluftofen bei ungefähr 50°–65°C

bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Etwa 14 kg Fluorelastomer wurden bei einer Gesamtumwandlung von 92,2% gewonnen. Das Produkt, das 24,0 Gew.-% TFE-Einheiten, 44,3 Gew.-% VF₂-Einheiten und 31,7 Gew.-% HFP-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von –12°C, wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/min, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,79 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylethylketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 64.

BEISPIEL 3

[0061] Ein VF₂/PMVE/TFE/BTFB-Fluorelastomer wurde durch eine kontinuierliche Emulsionspolymerisation der Erfindung in einem gut gerührten, mit Flüssigkeit vollständig gefüllten 4,0-Liter-Edelstahlreaktionsgefäß bei 110°C hergestellt. Eine wässrige Lösung, bestehend aus 10,32 g/Stunde (g/h) Ammoniumpersulfat, 4,53 g/h Natriumhydroxid und 8,9 g/h einer Lösung des fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mittels Zonyl® FS-62 (25 Gew.-% A.I.) in deionisiertem Wasser, wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 10 l/Stunde zugeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rückschlagregelventils in der Ausströmleitung bei einem Druck von 6,2 MPa auf einem vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Niveau gehalten. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Einführung eines gasförmigen Monomergemisches, bestehend aus 667 g/h Tetrafluorethylen (TFE), 872 g/h Vinylidenfluorid (VF₂) und 1138 g/h Perfluor(methylvinyl)ether (PMVE), zugeführt durch einen Diaphragmakompressor, initiiert. Nach weiteren 15 Minuten wurde 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 (BTFB) mit einer Geschwindigkeit von 40,0 g/h hinzugegeben. Nach 2,0 Stunden wurde das Sammeln des resultierenden Fluorelastomerlatex begonnen und für 6 Stunden fortgesetzt. Der Latex, der einen pH von 3,87 hatte und 20,7 Gew.-% Feststoffe enthielt, wurde in einem Entgasungsbehälter bei Atmosphärendruck von restlichen Monomeren getrennt. Das Fluorelastomerkrümelprodukt wurde aus dem Latex isoliert, indem der pH mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 3 verringert wurde und mit Aluminiumsulfatlösung koaguliert wurde. Dem koagulierten Fluorelastomerpolymer wurde erlaubt, sich abzusetzen, überstehende Dispersionslösung wurde entfernt und das Polymer wurde gewaschen, indem es vor dem Filtrieren drei Mal in Wasser wieder aufgeschlämmt wurde. Die feuchten Krümel wurden in einem Heißluftofen bei ungefähr 50°–65°C bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Etwa 15 kg Fluorelastomer wurden bei einer Gesamtumwandlung von 96,0% gewonnen. Das Produkt, das 25,3 Gew.-% TFE-Einheiten, 33,1 Gew.-% VF₂-Einheiten, 40,0 Gew.-% PMVE-Einheiten und 1,54 Gew.-% BTFB-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von –22°C,

wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/min, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,66 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylmethyleketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 77.

VERGLEICHBEISPIEL C

[0062] Ein VF₂/PMVE/TFE/BTFB-Fluorelastomer wurde im allgemeinen entsprechend dem Verfahren von Beispiel 3 hergestellt. Es unterschied sich von dem Verfahren von Beispiel 3, indem 5,40 g/h Ammoniumperfluoroctanoat an Stelle von 2,50 g/h Perfluorhexylethylsulfonsäure verwendet wurden. Die Gesamtumwandlung betrug 92,61%. Das resultierende Fluorelastomer, das 33,96 Gew.-% VF₂-Einheiten, 25,82 Gew.-% TFE-Einheiten, 38,61 Gew.-% PMVE-Einheiten und 1,6 Gew.-% BTFB-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von 24°C, wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/Minute, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,57 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylmethyleketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 61.

BEISPIEL 4

[0063] Ein VF₂/PMVE/TFE/2-HPFP-Fluorelastomer wurde durch ein kontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren der Erfindung in einem gut gerührten, mit Flüssigkeit vollständig gefüllten 4,0-Liter-Edelstahlreaktionsgefäß bei 110°C hergestellt. Eine wässrige Lösung, bestehend aus 3,5 g/Stunde (g/h) Ammoniumpersulfat, 2,0 g/h Natriumhydroxid, 8,4 g/h einer Lösung des fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mittels Zonyl® FS-62 (25 Gew.-% A.I.) und 2,4 g/h Isopropanol in deionisiertem Wasser, wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 8 l/Stunde zugeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rückschlagregelvents in der Ausströmleitung bei einem Druck von 6,2 MPa auf einem vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Niveau gehalten. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Einführung eines gasförmigen Monomergemisches, bestehend aus 185 g/h Tetrafluorethylen (TFE), 1237 g/h Vinylidenfluorid (VF₂) und 835 g/h Perfluor(methylvinyl)ether (PMVE), zugeführt durch einen Diaphragmakompressor, initiiert. Nach weiteren 15 Minuten wurde 2-Hydropentfluorpropen (2-HPFP) in den Rest des gasförmigen Gemischs eingeführt und mit einer Geschwindigkeit von 68,5 g/h hinzugegeben. Nach 2,0 Stunden wurde das Sammeln des resultierenden Fluorelastomerlatex begonnen und für 6 Stunden fortgesetzt. Der Latex, der einen pH von 5,23 hatte und 22,6 Gew.-% Feststoffe enthielt, wurde in einem Entgasungsbehälter bei Atmosphärendruck von restlichen Monomeren getrennt. Das Fluorelastomerkrümelpunkt wurde aus dem Latex isoliert, indem der pH mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 3 verringert wurde und mit

Aluminiumsulfatlösung koaguliert wurde. Dem koagulierten Fluorelastomerpolymer wurde erlaubt, sich abzusetzen, überstehende Dispersionslösung wurde entfernt, und das Polymer wurde gewaschen, indem es vor dem Filtrieren zwei Mal in Wasser wieder aufgeschlämmt wurde. Die feuchten Krümel wurden in einem Heißluftofen bei ungefähr 50°–65°C bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1 Gew.-% getrocknet. Etwa 14 kg Fluorelastomer wurden bei einer Gesamtumwandlung von 97,1% gewonnen. Das Produkt, das 8,2 Gew.-% TFE-Einheiten, 54,1 Gew.-% VF₂-Einheiten, 35,9 Gew.-% PMVE-Einheiten und 1,84 Gew.-% 2-HPFP-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von –30°C, wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/min, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,89 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylmethyleketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 53.

VERGLEICHSBEISPIEL D

[0064] Ein VF₂/PMVE/TFE/2-HPFP-Fluorelastomer wurde nach einem kontinuierlichen Emulsionspolymerisationsverfahren des Stands der Technik im allgemeinen entsprechend dem Verfahren von Beispiel 4 hergestellt. Es unterschied sich von dem Verfahren von Beispiel 4, indem 4,51 g/h Ammoniumperfluoroctanoat an Stelle von 2,50 g/h Perfluorhexylethylsulfonsäure als grenzflächenaktives Mittel verwendet wurden. Die Gesamtumwandlung betrug 96,6%. Das Fluorelastomerprodukt, das 54,31 Gew.-% VF₂-Einheiten, 8,22 Gew.-% TFE-Einheiten, 35,80 Gew.-% PMVE-Einheiten und 1,67 Gew.-% 2HPFP-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von –28°C, wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/min, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,87 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylmethyleketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 53.

BEISPIEL 5

[0065] Ein TFE/P/VF₂-Fluorelastomer wurde durch eine Halbchargen- Emulsionspolymerisation der Erfindung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß bei 60°C hergestellt. Ein horizontal bewegter 33-Liter-Reaktor wurde mit 20 Litern deionisiertem, desoxygiertem Wasser, 548 g einer Lösung des fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mittels Zonyl® FS-62 (25 Gew.-% A.I.) und 15 g Natriumhydroxid gefüllt. Der Reaktor wurde auf 60°C erhitzt und dann mit einem Gemisch von 75,0 Gew.-% TFE, 20,0 Gew.-% VF₂ und 5,0 Gew.-% Propylen (P) unter einen Druck von 2,07 MPa gesetzt. Ein 250-ml-Aliquot einer Initiatorlösung mit 10 Gew.-% Ammoniumpersulfat/2,5 Gew.-% Natriumhydroxid wurde dann hinzugegeben. Ein Gemisch von 70,0 Gew.-% TFE, 10,0 Gew.-%

VF_2 und 20,0 Gew.-% Propylen wurde in den Reaktor eingefüllt, um einen Druck von 2,07 MPa während der Polymerisation aufrecht zu erhalten. Die Initiatorlösung wurde kontinuierlich mit 5 ml/Stunde bis zum Ende der Reaktion zugeführt. Nachdem insgesamt 8920 g Monomergemisch dem Reaktor zugeführt worden waren, wurde die Monomerzugabe unterbrochen und der Reaktor wurde von restlichem Monomer gereinigt. Die gesamte Reaktionszeit betrug 23 Stunden. Der resultierende Fluorelastomerlatex wurde durch Zugabe von Aluminiumsulfatlösung koaguliert, und die Fluorelastomerkrümel wurden mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Krümel wurden für 2 Tage bei 60°C getrocknet. Das Fluorelastomerprodukt, das 68 Gew.-% TFE-Einheiten, 16 Gew.-% VF_2 -Einheiten und 16 Gew.-% P-Einheiten enthielt, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von -1°C, wie durch DSC (Heizmodus, 10°C/Minute, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 37.

VERGLEICHSBEISPIEL E

[0066] Ein TFE/P/VF₂-Fluorelastomer wurde durch eine Halbchargen- Emulsionspolymerisation des Stands der Technik in einem gut gerührten Reaktionsgefäß bei 60°C hergestellt. Ein horizontal bewegter 33-Liter-Reaktor wurde mit 20 Litern deionisiertem, desoxygeniertem Wasser, 300 g Ammoniumperfluoroctanoat und 90 g Dinatriumhydrogenphosphat-Heptahydrat gefüllt. Der Reaktor wurde auf 60°C erhitzt und dann mit einem Gemisch von 75,0 Gew.-% TFE, 20,0 Gew.-% VF₂ und 5,0 Gew.-% Propylen (P) unter einen Druck auf 2,07 MPa gesetzt. Ein 250-ml-Aliquot einer 10 %igen Ammoniumpersulfat-Initiatorlösung wurde dann hinzugegeben. Ein Gemisch von 70,0 Gew.-% TFE, 10,0 Gew.-% VF₂ und 20,0 Gew.-% Propylen wurde dem Reaktor zugeführt, um einen Druck von 2,07 MPa während der Polymerisation aufrecht zu erhalten. Die Initiatorlösung wurde kontinuierlich mit 5 ml/Stunde bis zum Ende der Reaktion zugeführt. Nachdem insgesamt 8980 g Monomergemisch dem Reaktor zugeführt worden waren, wurde die Monomerzugabe unterbrochen und der Reaktor wurde von restlichem Monomer gereinigt. Die gesamte Reaktionszeit betrug 29 Stunden. Der resultierende Fluorelastomerlatex wurde durch Zugabe von Aluminiumsulfatlösung koaguliert und die Fluorelastomerkrümel wurden mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Krümel wurden für 2 Tage bei 60°C getrocknet.

BEISPIEL 6

[0067] Ein VF₂/HFP/TFE-Fluorelastomer mit Iodendgruppen wurde durch ein Halbchargen-Emulsionspolymerisationsverfahren der Erfindung wie folgt hergestellt. Ein 40-Liter-Reaktor wurde mit einer Lösung von 229,6 Gramm des fluorhaltigen grenzflä-

chenaktiven Mittels Zonyl® FS-62 (25 Gew.-% A.I.), 20,6 Gramm 10 %iger Ammoniaklösung und 24992 Gramm deionisiertem, desoxygeniertem Wasser gefüllt. Der Reaktor wurde auf 80°C erhitzt, bewegt und mit 1030 Gramm eines Gemisches von 43,5 Mol-% Vinylidenfluorid, 54,3 Mol-% Hexafluorpropen und 2,2 Mol-% Tetrafluorethylen unter Druck gesetzt. Am Ende der Druckbeaufschlagung betrug der Reaktordruck 1,48 MPa. 40,0 Gramm einer Lösung von 1% Ammoniumpersulfat und 5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat wurden in den Reaktor gegeben, um die Polymerisation zu beginnen. Wenn der Reaktordruck fiel, wurde ein Gemisch von 66,2 Mol-% Vinylidenfluorid, 16,9 Mol-% Hexafluorpropen und 16,9 Mol-% Tetrafluorethylen dem Reaktor zugeführt, um einen Druck von 1,48 MPa aufrecht zu erhalten. Zusätzlicher Initiator wurde dem Reaktor zugeführt, um die Polymerisation fortzuführen. Nachdem 10,0 zusätzliche Gramm der Lösung von 1% Ammoniumpersulfat/5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat hinzugegeben worden waren, was dem Verbrauch von 90 Gramm Monomer entsprach, wurden 14,5 Milliliter eines Gemisches von 49,3 Mol-% 1,4-Diodperfluorbutan, 34,8 Mol-% 1,6-Diodperfluorhexan, 12,6 Mol-% 1,8-Diodperfluoroctan und 3,3 Mol-% 1,10-Diodperfluordecan in den Reaktor eingefüllt. Nachdem insgesamt 136 Gramm der Lösung von 1% Ammoniumpersulfat/5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat hinzugegeben worden waren, was dem Verbrauch von 8333 Gramm Monomer und 19,1 Stunden entsprach, wurde die Monomerzufuhr in den Reaktor angehalten und der Druck in dem Reaktor auf Atmosphärendruck verringert. Der resultierende Fluorelastomerlatex wurde mit 200 Gramm 2 %iger Aluminiumsulfatlösung koaguliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und für zwei Tage bei 70°C getrocknet. Das Fluorelastomer hatte eine Zusammensetzung von 66,3/17,0/16,7 Mol-% Vinylidenfluorid/Hexafluorpropen/Tetrafluorethylen, eine Glasübergangstemperatur von -17,9°C (DSC-Wendepunkt) und eine Mooney Viskosität, ML (1+10), von 58.

[0068] Das vorstehende Fluorelastomer wurde in einem Banbury-Mischer mit 3 phr MgO, 6 phr Ca(OH)₂, 1,9 phr VC-50 (ein Gemisch von Bisphenol-AF-Härtungsmittel und einem Beschleuniger, erhältlich von DuPont Dow Elastomers) und 30 phr MT Ruß compoundiert. Die resultierende Zusammensetzung wurde zu Platten geformt und bei 177°C für 10 Minuten gehärtet und bei 232°C für 16 Stunden nachgehärtet. Die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Platten wurden entsprechend ASTM D412 vermesssen: der M₁₀₀ betrug 636 psi (4,39 MPa), die Zugfestigkeit betrug 1758 psi (12,12 MPa), die Reißdehnung betrug 271% und die Härte (Shore A) betrug 72.

BEISPIEL 7

[0069] Ein VF₂/PMVE/TFE-Fluorelastomer mit Iodendgruppen wurde durch ein Halbchargen-Emulsi-

onspolymerisationsverfahren der Erfindung wie folgt hergestellt. Ein 40-Liter-Reaktor wurde mit einer Lösung von 229,6 Gramm des fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mittels Zonyl® FS-62 (25 Gew.-% A.I.), 20,6 Gramm 10 %iger Ammoniaklösung und 24922 Gramm deionisiertem, desoxygeniertem Wasser gefüllt. Der Reaktor wurde auf 80°C erhitzt, bewegt und mit 1100 Gramm eines Gemisches von 67,0 Mol-% Vinylidenfluorid, 29,9 Mol-% Perfluor(methylvinyl)ether und 3,1 Mol-% Tetrafluorethylen unter Druck gesetzt. Am Ende der Druckbeaufschlagung betrug der Reaktordruck 1,83 MPa. 35,0 Gramm einer Lösung von 1% Ammoniumpersulfat und 5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat wurde in den Reaktor gegeben, um die Polymerisation zu beginnen. Wenn der Reaktordruck fiel, wurde ein Gemisch von 73,0 Mol-% Vinylidenfluorid, 18,2 Mol-% Perfluor(methylvinyl)ether und 8,8 Mol-% Tetrafluorethylen dem Reaktor zugeführt, um einen Druck von 1,83 MPa aufrecht zu erhalten. Zusätzlicher Initiator wurde dem Reaktor zugeführt, um die Polymerisation fortzuführen. Nachdem zusätzliche 40,0 Gramm der Lösung von 1% Ammoniumpersulfat/5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat hinzugegeben worden waren, was dem Verbrauch von 90 Gramm Monomer entsprach, wurden 17,0 Milliliter eines Gemisches von 49,3 Mol-% 1,4-Diodperfluorbutan, 34,8 Mol-% 1,6-Diodperfluorhexan, 12,6 Mol-% 1,8-Diodperfluoroctan und 3,3 Mol-% 1,10-Diodperfluordecan in den Reaktor eingefüllt. Nachdem insgesamt 108 g von der Lösung von 1% Ammoniumpersulfat/5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat hinzugegeben worden waren, was dem Verbrauch von 8,333 Gramm Monomer und 20,6 Stunden entsprach, wurde die Monomerzufuhr zu dem Reaktor angehalten und der Druck in dem Reaktor auf Atmosphärendruck verringert. Der resultierende Fluorelastomerlatex wurde mit 200 Gramm 2 %iger Aluminiumsulfatlösung koaguliert. Die Fluorelastomerkrümel wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen und für 2 Tage bei 70°C getrocknet. Das resultierende Fluorelastomer hatte eine Zusammensetzung von 75,5/17,9/6,6 Molprozent Vinylidenfluorid/Perfluor(methylvinyl)ether/Tetrafluorethylen, eine Glasübergangstemperatur von -31,9°C (DSC-Wendepunkt) und eine Mooney-Viskosität, ML (1+10), von 41.

BEISPIEL 8

[0070] Ein 40-Liter-Reaktor wurde mit einer Lösung von 125,0 Gramm Forafac® 1033D (eine 30 %ige Lösung von Perfluorhexylethylsulfonsäure, erhältlich von Atofina), 27,7 Gramm Dinatriumphosphat-Heptahydrat und 24847,3 Gramm deionisiertem, desoxygeniertem Wasser gefüllt. Der Reaktor wurde auf 80°C erhitzt, bewegt und mit 2260 Gramm eines gasförmigen Gemisches von 39,3 Mol-% Tetrafluorethylen und 60,7 Mol-% Perfluor(methylvinyl)ether unter Druck gesetzt. Am Ende der Druckbeaufschlagung betrug der Reaktordruck 2,17 MPa. 40,0 Gramm ei-

ner Lösung von 1% Ammoniumpersulfat und 5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat wurden in den Reaktor gegeben, um die Polymerisation zu beginnen. Wenn der Reaktordruck fiel, wurde ein Gemisch von 64,2 Mol-% Tetrafluorethylen und 35,8 Mol-% Perfluor(methylvinyl)ether dem Reaktor zugeführt, um einen Druck von 2,17 MPa aufrecht zu erhalten. Zusätzlicher Initiator wurde dem Reaktor zugeführt, um die Polymerisation fortzuführen. Nachdem 90,0 Gramm Monomer in den Reaktor eingefüllt worden waren, wurden 14,5 Milliliter eines Gemisches von 49,3 Mol-% 1,4-Diodperfluorbutan, 34,8 Mol-% 1,6-Diodperfluorhexan, 12,6 Mol-% 1,8-Diodperfluoroctan und 3,3 Mol-% 1,10-Diodperfluordecan in den Reaktor eingefüllt. Nachdem insgesamt 67 g der Lösung von 1% Ammoniumpersulfat/5% Dinatriumphosphat-Heptahydrat hinzugegeben worden waren, was dem Verbrauch von 8333 Gramm Monomer und einer abgelaufenen Zeit von 17,0 Stunden entsprach, wurde die Monomerzufuhr zu dem Reaktor angehalten und der Druck in dem Reaktor auf Atmosphärendruck verringert. Der resultierende Latex wurde mit Schwefelsäure auf pH 2,3 angesäuert und dann mit 250 Gramm 2 %iger Aluminiumsulfatlösung koaguliert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und dann bei 70°C für zwei Tage getrocknet. Das resultierende Polymer hatte eine Zusammensetzung der copolymerisierten Einheiten von Tetrafluorethylen/Perfluor(methylvinyl)ether mit dem Molenbruch 67,3/32,7, eine Glasübergangstemperatur von 0,8°C (DSC-Wendepunkt), und eine Mooney-Viskosität, ML (1+10), von 39.

BEISPIEL 9

[0071] Ein VF₂/HFP-Polymer der Erfindung wurde durch kontinuierliche Emulsionspolymerisation hergestellt, die bei 120°C in einem gut gerührten, vollständig mit Flüssigkeit gefüllten 4,0-Liter-Edelstahlreaktionsgefäß ausgeführt wurde. Eine wässrige Lösung, bestehend aus 4,4 g/h (g/h) Ammoniumpersulfat, 12,8 g/h Dinatriumhydrogenphosphat-Heptahydrat, 3,0 g/h des aktiven Bestandteils Forafac 1033D (erhältlich von Atofina) als fluorhaltiges grenzflächenaktives Mittel und 2,4 g/h Isopropanol in deionisiertem Wasser, wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 10 l/Stunde zugeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rückschlagregelventils in der Ausströmleitung bei einem Druck von 6,2 MPa auf einem vollständig gefüllten Niveau gehalten. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Einführung eines gasförmigen Monomergemisches, bestehend aus 1538 g/h Vinylidenfluorid (VF₂) und 1150 g/h Hexafluorpropylen (HFP), zugeführt durch einen Diaphragmakompressor, initiiert. Nach 2,0 Stunden wurde die ausströmende Dispersion für 6 Stunden gesammelt. Die ausströmende Polymerdispersion, die einen pH von 4,0 hatte und 20,2 Gew.-% Feststoffe enthielt, wurde von restlichen Monomeren in einem Entgasungsbehälter bei Atmosphärendruck getrennt. Das

Fluorelastomerprodukt wurde unter Verwendung von Kaliumaluminiumsulfatlösung isoliert. Man ließ das koagulierte Monomer sich absetzen, überstehende Dispersionslösung wurde entfernt, und das Polymer wurde gewaschen, indem es vor dem Filtrieren drei Mal in Wasser wieder aufgeschlämmt wurde. Die feuchten Krümel wurden in einem Heißluftofen bei ungefähr 50°–65°C bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% getrocknet. Etwa 15 kg Polymer wurden bei einer Gesamtumwandlung von 94,1% gewonnen. Das Produkt, bestehend aus 59,58 Gew.-% VF₂-Einheiten und 40,42 Gew.-% HFP-Einheiten, war ein amorphes Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von -17°C, wie durch Differentialscanningkalorimetrie (Heizmodus, 10°C/Minute, Wendepunkt des Übergangs) bestimmt wurde. Die inhärente Viskosität des Elastomers betrug 0,82 dl/g, gemessen bei 30°C in Methylethyleketon, und die Mooney-Viskosität, ML (1+10), betrug 51.

Patentansprüche

1. Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung eines Fluorelastomers, umfassend:
 (A) Füllen eines Reaktors mit einer Menge einer wässrigen Lösung, umfassend ein grenzflächenaktives Mittel der Formel F-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂SO₃M, wobei n eine ganze Zahl überwiegend gleich 3 ist und wobei M ein Kation mit einer Wertigkeit von 1 ist;
 (B) Füllen des Reaktors mit einer Menge eines Monomergemischs, um ein Reaktionsmedium zu erzeugen, wobei das Monomergemisch i) von 25 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemischs, eines ersten Monomers, wobei das erste Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen, ausgewählt ist, und ii) zwischen 75 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemischs, von einem oder mehreren zusätzlichen copolymerisierbaren Monomeren, verschiedenen von dem ersten Monomer, wobei das zusätzliche Monomer aus der Gruppe, bestehend aus fluorhaltigen Olefinen, fluorhaltigen Vinylthern, Kohlenwasserstoffolefinen und Gemischen davon, ausgewählt ist, umfaßt;
 (C) Polymerisieren der Monomere in Anwesenheit eines Radikalinitiators, um eine Fluorelastomerdispersion zu erzeugen, während das Reaktionsmedium bei einem pH zwischen 1 und 7, bei einem Druck zwischen 0,5 und 10 MPa und bei einer Temperatur zwischen 25°C und 130°C gehalten wird; und
 (D) Isolieren des Fluorelastomers aus der Dispersion durch Zugabe eines Koagulierungsmittels, wobei das Koagulierungsmittel ein Salz mit einem Kation, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ und einwertigen Kationen, ist.

2. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei das Koagulierungsmittel so ausgewählt ist, um mit dem in der Fluorelastomerdispersion

vorhandenen grenzflächenaktiven Mittel ein wasserlösliches Salz zu erzeugen.

3. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei das Koagulierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumsulfat und Alauen, ausgewählt ist.

4. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei das Koagulierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Calciumnitrat und Magnesiumsulfat, ausgewählt ist.

5. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Monomer Vinylidenfluorid ist.

6. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Monomer Tetrafluorethylen ist.

7. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein zusätzliches Monomer ein fluorhaltiges Olefin ist.

8. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 7, wobei das fluorhaltige Olefin aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid; Tetrafluorethylen; Hexafluorpropylen; 1,2,3,3,3-Pentafluorpropen und Chlortrifluorethylen, ausgewählt ist.

9. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein zusätzliches Monomer ein fluorhaltiger Vinylether ist.

10. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 9, wobei der fluorhaltige Vinylether ein Perfluor(alkylvinyl)ether ist.

11. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 10, wobei der Perfluor(alkylvinyl)ether Perfluor(methylvinyl)ether ist.

12. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein zusätzliches Monomer ein Kohlenwasserstoffolefin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Propylen und Ethylen, ist.

13. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei das Monomergemisch weiterhin 0,05 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eines Härtungsstellenmonomers umfaßt.

14. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 13, wobei das Härtungsstellenmonomer aus der Gruppe, bestehend aus i) bromhaltigen Olefinen; ii) iodhaltigen Olefinen; iii) bromhaltigen Vinylthern;

iv) iodhaltigen Vinyläthern; v) fluorhaltigen Olefinen mit einer Nitrilgruppe; vi) fluorhaltigen Vinyläthern mit einer Nitrilgruppe; vii) 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen; viii) Perfluor(2-phenoxypropylvinyl)ether; und nichtkongjugierten Dienen ausgewählt ist.

15. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei während Schritt (C) ein Kettenübertragungsmittel zu dem Reaktionsmedium hinzugegeben wird.

16. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 1, wobei das Fluorelastomer copolymerisierte Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus i) Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen; ii) Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen; iii) Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; iv) Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; v) Vinylidenfluorid, Perfluor(methylvinyl)ether, Tetrafluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; vi) Vinylidenfluorid, Perfluor(methylvinyl)ether, Tetrafluorethylen und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; vii) Vinylidenfluorid, Perfluor(methylvinyl)ether, Tetrafluorethylen und 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen; viii) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und Ethylen; ix) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether, Ethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; x) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether, Ethylen und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; xi) Tetrafluorethylen, Propylen und Vinylidenfluorid; xii) Tetrafluorethylen und Perfluor(methylvinyl)ether; xiii) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und Perfluor(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-octen); xiv) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1; xv) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und 4-Iod-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 und xvi) Tetrafluorethylen, Perfluor(methylvinyl)ether und Perfluor(2-phenoxypropylvinyl)ether, umfaßt.

17. Emulsionspolymerisationsverfahren nach Anspruch 16, wobei das Fluorelastomer weiterhin Endgruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus bromhaltigen Endgruppen, iodhaltigen Endgruppen und Gemischen davon, umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen