



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900686950
Data Deposito	23/06/1998
Data Pubblicazione	23/12/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

FLUOROELASTOMERI VULCANIZZABILI PER VIA PEROSSIDICA

Flare

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

23 GIU. 1998

* * * * *

MI 98 A 1429

La presente invenzione riguarda nuovi fluoroelastomeri vulcanizzati per via perossidica dotati di superiori proprietà meccaniche ed elastiche.

Sono noti nella tecnica vari tipi di fluoroelastomeri, largamente impiegati in tutti quei settori in cui sono richieste ottime proprietà elastiche associate ad elevata stabilità termochimica. Per un'ampia trattazione di tali prodotti vedi ad esempio "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", vol. A-11, pag.417-429 (1988, VCH Verlagsgesellschaft).

La vulcanizzazione dei fluoroelastomeri può essere realizzata sia per via ionica che tramite perossidi. Nel primo caso, al fluoroelastomero vengono aggiunti opportuni agenti vulcanizzanti (ad esempio composti poliossidrilati) associati ad acceleranti (ad esempio sali di tetraalchilammonio, tetraalchilfosfonio, sali di fosforanammine). Nel caso della vulcanizzazione perossidica, il polimero deve contenere siti di vulcanizzazione che siano in grado di formare radicali in presenza di perossidi. A tale scopo possono essere introdotti 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 fase di polime-

rizzazione trasferitori di catena contenenti iodio e/o bromo, i quali danno origine a terminali iodurati e/o bromurati (vedi ad esempio i brevetti US 4.243.770 ed US 5.173.553).

Un inconveniente delle mescole per la vulcanizzazione è la difficoltà di lavorazione. In particolare è ben noto che i fluoroelastomeri vulcanizzati per via perossidica presentano, rispetto a quelli vulcanizzati per via ionica, peggiori proprietà elastiche come evidenziato dai valori elevati di compression set. Inoltre si osserva un notevole sporcamento degli stampi che diminuisce la produttività e comporta un aumento degli scarti.

La Richiedente ha sorprendentemente e inaspettatamente trovato che è possibile ottenere nuovi fluoroelastomeri dotati di superiori proprietà meccaniche, di compression set ed eccellente distacco dagli stampi.

Costituisce un oggetto della presente invenzione fluoroelastomeri vulcanizzabili costituiti essenzialmente da miscele dei seguenti fluoroelastomeri:

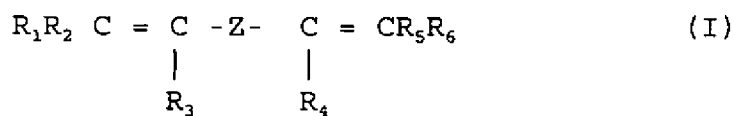
a) dal 20 al 70% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121 °C, misurato secondo norma ASTM D 1646, maggiore di 60 punti e contenente da 0,01 a 3% in peso di iodio;

b) da 0 al 70% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121 °C, misurato secondo norma ASTM D 1646, compreso tra 20 e 60 punti e conte-



nente da 0,2 a 5% in peso di iodio;

c) dal 5 al 60% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121 °C, misurato secondo norma ASTM D 1646, compreso tra 1 e 20 punti e contenente una percentuale in peso di iodio maggiore di 0,3; detti fluoroelastomeri comprendono unità monomeriche derivanti da 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.

Composizioni preferite sono le seguenti:

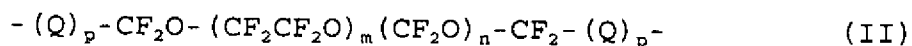
a) dal 20 al 50% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121 °C, misurato secondo norma ASTM D 1646, maggiore di 70 punti e contenente da 0,05 a 2% in peso di iodio;

b) da 0 al 50% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121 °C, misurato secondo norma ASTM D 1646, compreso tra 30 e 50 punti e contenente da 0,2 a 3% in peso di iodio;

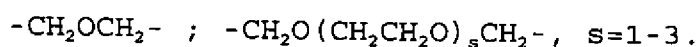
c) dal 10 al 30% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121 °C, misurato secondo norma ASTM D 1646, compreso tra 5 e 15 punti e contenente una percentuale in peso di iodio maggiore di 0,5.

Nella formula (I), Z è preferibilmente un radicale perfluoroalchilenico C₄-C₁₂, mentre R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ sono preferibilmente idrogeno.

Quando Z è un radicale (per)fluoropoliossialchilenico, esso ha preferibilmente formula:

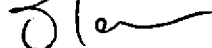


dove: Q è un radicale alchilenico od ossialchilenico C₁-C₁₀;
p è 0 o 1; m ed n sono numeri tali che il rapporto m/n è compreso tra 0,2 e 5 ed il peso molecolare di detto radicale (per)fluoropoliossialchilenico è compreso tra 500 e 10.000, preferibilmente tra 1.000 e 4.000. Preferibilmente, Q è scelto tra:



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 unità in catena derivanti da tali bis-olefine è generalmente compresa tra 0,01 e 1,0 moli, preferibil-



mente tra 0,03 e 0,5 moli, ancora più preferibilmente tra 0,05 e 0,2% moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.

La struttura di base del fluoroelastomero può essere in particolare scelta tra:

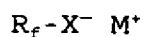
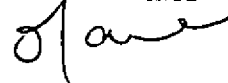
- (1) copolimeri basati sul VDF, dove quest'ultimo viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: perfluoroolefine C_2-C_8 , quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP); cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene; (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X 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) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è definito come sopra; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X 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 .

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%; (g) TFE 33-75%, PAVE 15-45%, VDF 5-30%.

Le miscele di fluoroelastomeri dell'invenzione possono essere ottenute polimerizzando separatamente i fluoroelastomeri dei punti a), b) e c) e successivamente coagulando i lattici ottenuti nei rapporti sopra indicati. Alternativamente la miscela dei fluoroelastomeri a), b) e c) si può ottenere in situ in una singola polimerizzazione dosando opportunamente, come è ben noto all'esperto dell'arte, gli ingredienti di polimerizzazione durante la reazione di polimerizzazione.

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 in combinazione con sali ferrosi, rameosi o di argento, o di altri metalli facilmente ossidabili. Nel mezzo di reazione sono solitamente presenti anche tensioattivi di vario tipo, tra cui particolarmente preferiti sono i tensioattivi fluorurati di formula:



dove R_f è una catena (per)fluoroalchilica C_5-C_{16} oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica, X^- è $-COO^-$ o $-SO_3^-$, M^+ è scelto tra: H^+ , NH_4^+ , ione di un metallo alcalino. Tra i più comunemente impiegati ricordiamo: perfluorooottanoato di ammonio, (per)fluoropoliossialchileni terminati con uno o più gruppi carbossilici, ecc.

La quantità di bis-olefina da aggiungere alla miscela di reazione dipende dalla quantità di unità da essa derivanti che si desidera ottenere nel prodotto finale, tenendo presente che, alle basse quantità impiegate secondo gli scopi della presente invenzione, in pratica tutta la bis-olefina presente nel mezzo di reazione entra in catena.

Dopo che la polimerizzazione è completata, il fluoroelastomero è isolato 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 tra 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 fluoroelastomeri oggetto della presente invenzione sono vulcanizzabili per via perossidica, per cui essi preferibilmente contengono in catena e/o in posizione terminale alle macromolecole atomi di iodio e/o bromo. L'introduzione di tali atomi di iodio e/o bromo può essere realizzata tramite aggiunta, nella miscela di reazione, di comonomeri "cure-site" bromurati e/o iodurati, quali bromo e/o iodio olefine aventi da 2 a 10 atomi di carbonio (come descritto ad esempio in US 4.035.565 ed US 4.694.045), oppure iodio e/o bromo fluoroalchilvinileteri (come descritto nei brevetti US 4.745.165, US 4.564.662 ed EP-199.138), in quantità tali per cui il contenuto di comonomeri "cure-site" nel prodotto finale sia generalmente compreso tra 0,05 e 2 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.

In alternativa od anche in associazione ai comonomeri "cure-site", è possibile introdurre atomi di iodio e/o bromo terminali tramite aggiunta alla miscela di reazione di trasferitori di catena iodurati e/o bromurati, quali ad esempio i composti di formula $R_f(I)_x(Br)_y$, dove R_f è un (per)fluoroalchile od un (per)fluorocloroalchile avente da 1 a 8 atomi di carbonio, mentre x e y sono interi compresi tra 0 e 2, con $1 \leq x+y \leq 2$ (vedi 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 alcalino-terrosi, secondo quanto descritto nel brevetto US 5.173.553.

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

La vulcanizzazione per via perossidica viene realizzata, secondo tecniche note, tramite aggiunta di un opportuno perossido che sia in grado di generare radicali per riscaldamento.

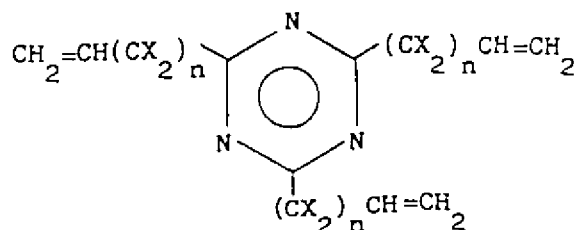
Tra quelli più comunemente impiegati ricordiamo: dialchilperossidi, quali ad esempio di-terbutil-perossido e 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperossi)esano; dicumil perossido; dibenzoil perossido; diterbutil perbenzoato; di[1,3-dimetil-3-(terbutilperossi)butil]carbonato. Altri sistemi perossidici sono descritti, ad esempio, nelle domande di brevetto EP 136.596 ed EP 410.351.

Alla miscela di vulcanizzazione sono poi aggiunti altri prodotti quali:

- (a) coagenti di vulcanizzazione, in quantità generalmente comprese tra 0,5 e 10%, preferibilmente tra 1 e 7%, in peso rispetto al polimero; tra di essi comunemente impiegati sono: triallil-cianurato; triallil-isocianurato (TAIC); tris(diallilammina)-s-triazina; triallilfosfito;

019

N,N-diallil-acrilammide; N,N,N',N'-tetraallil-malonammide; trivinil-isocianurato; 2,4,6-trivinil-metiltrisilossano; N,N'-bisallilbiciclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA); bis olefina di formula (I), triazine aventi formula generale



in cui X può essere indipendentemente idrogeno, cloro, fluoro, C1-C3 alchile o perfluoroalchile; n è un intero compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 12, più preferibilmente tra 4 e 8.

Particolarmente preferito è 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 inspessenti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili.

E' altresì possibile impiegare sistemi di vulcanizzazione mista, sia ionica che perossidica, come descritto

in EP 136.596.

La Richiedente ha anche trovato che i fluoroelastomeri dell'invenzione presentano una ottima processabilità intesa come superiore produttività e riduzione degli scarti di lavorazione.

Con i fluoroelastomeri della presente invenzione è possibile realizzare manufatti come O-ring, shaft seal, gasket, ecc., preferibilmente O-ring aventi migliorato compression set.

La presente invenzione verrà ora meglio illustrata dai seguenti esempi di realizzazione, i quali hanno funzione puramente indicativa ma non limitativa per la portata dell'invenzione stessa.

ESEMPI

CARATTERIZZAZIONE

La Viscosità Mooney ML(1+10') determinata a 121°C (ASTM D1646)

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

I dati (ODR) sono riportati nelle tabelle:

ML (torque minimo); MH (torque massimo); t_{s2} (tempo richiesto per un aumento del torque di 2 lb.in al di sopra di ML); t_{s50} (tempo richiesto per un aumento del torque di 50 lb.in al di



sopra di ML); t'_{90} (tempo richiesto per un aumento del 50% e del 90% rispettivamente del torque).

Sul vulcanizzato sono stati determinati e riportati nelle tabelle:

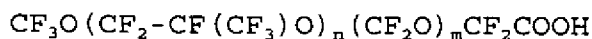
- il compression set su O-ring a 200°C per 70 h dopo post-curing a 200°C per 8 h (ASTM D395);
- le proprietà meccaniche del post-curing a 200°C per 8 h (ASTM D412-83)

ESEMPIO 1

Esempio 1A) sintesi del polimero a medio Mooney

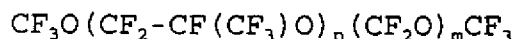
In un'autoclave da 22 l, munita di agitatore funzionante a 460 rpm, sono stati caricati, dopo evacuazione, 14,5 l di acqua demineralizzata e 149,36 ml di una microemulsione di perfluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:

- 32,34 ml di un perfluoropoliossialchilene a terminale acido di formula:



dove $n/m = 10$, avente peso molecolare medio di 600;

- 32,34 ml di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30% in volume;
- 64,68 ml di acqua demineralizzata;
- 20 ml di Galden^(R) D02 di formula:



dove $n/m = 20$, avente peso molecolare medio di 450.



L'autoclave è stata quindi portata a 85°C e mantenuta a tale temperatura per tutta la durata della reazione. E' stata quindi alimentata la seguente miscela di monomeri:

fluoruro di vinilidene (VDF)	60% in moli
perfluorometilvinil etero (MVE)	34% "
tetrafluoroetilene (TFE)	6% "

in modo da portare la pressione a 30 bar.

Nell'autoclave sono stati quindi introdotti:

- 0,58 g di ammonio persolfato (APS) come iniziatore;
- 56,3 g di 1,6-diiodoperfluoroetano ($C_2F_4I_2$) come trasferritore di catena;
- 27,8 g di bis-olefina di formula $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$, l'aggiunta è stata effettuata in 20 porzioni, ciascuna di 1,39 g, a partire dall'innesco della polimerizzazione e per ogni incremento del 5% nella conversione dei monomeri.

La pressione di 30 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della polimerizzazione alimentando una miscela costituita da:

VDF	75% in moli
MVE	17% "
TFE	8% "

Dopo 135 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato. Si sono così ottenuti 455 g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10)

a 121°C (ASTM D 1646), pari a 44. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,3% in peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

VDF	78,5% in moli
MVE	17,5% "
TFE	4% "

Esempio 1B) sintesi del polimero ad alto Mooney

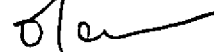
Seguendo la stessa procedura descritta per la polimerizzazione 1a, è stato preparato un polimero dello stesso tipo in cui la quantità di trasferitore iodurato 1,6-diiodioperfluoro-esano è stata di 39 g.

Dopo 107 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato. Si sono così ottenuti 441,4 g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10) a 121°C (ASTM D 1646), pari a 94. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,2% in peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

VDF	78,5% in moli
MVE	17,0% "
TFE	4,5% "

Esempio 1C) sintesi del polimero a basso Mooney

Seguendo la stessa procedura descritta per la polimerizzazione 1a, è stato preparato un polimero dello stesso tipo in cui la quantità di trasferitore iodurato 1,6-diiodioperfluoro-esano è stata di 161,9 g e 24,4 g di bisolefina inviata in



venti porzioni ognuna di 1,22 grammi.

Dopo 140 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato. Si sono così ottenuti 458 g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10) a 121°C (ASTM D 1646), pari a 7. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,45% in peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

VDF	79,0%	in moli
MVE	17,0%	"
TFE	4,0%	"

I lattici ottenuti dalle sintesi 1a, 1b, 1c sono stati cocoagulati nel rapporto: 40% in peso del lattice 1a, 40% in peso del lattice 1b e 20% del lattice 1c.

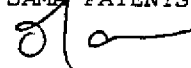
La viscosità Mooney (1+10) a 121°C (ASTM D 1646) del polimero così ottenuto è risultata pari a 50.

Il polimero è stato quindi vulcanizzato per via perossidica: la composizione della miscela e le caratteristiche del prodotto vulcanizzato sono riportate in Tab. 1.

ESEMPIO 2 (comparativo)

E' stata ripetuta la sintesi 1a dell'esempio 1

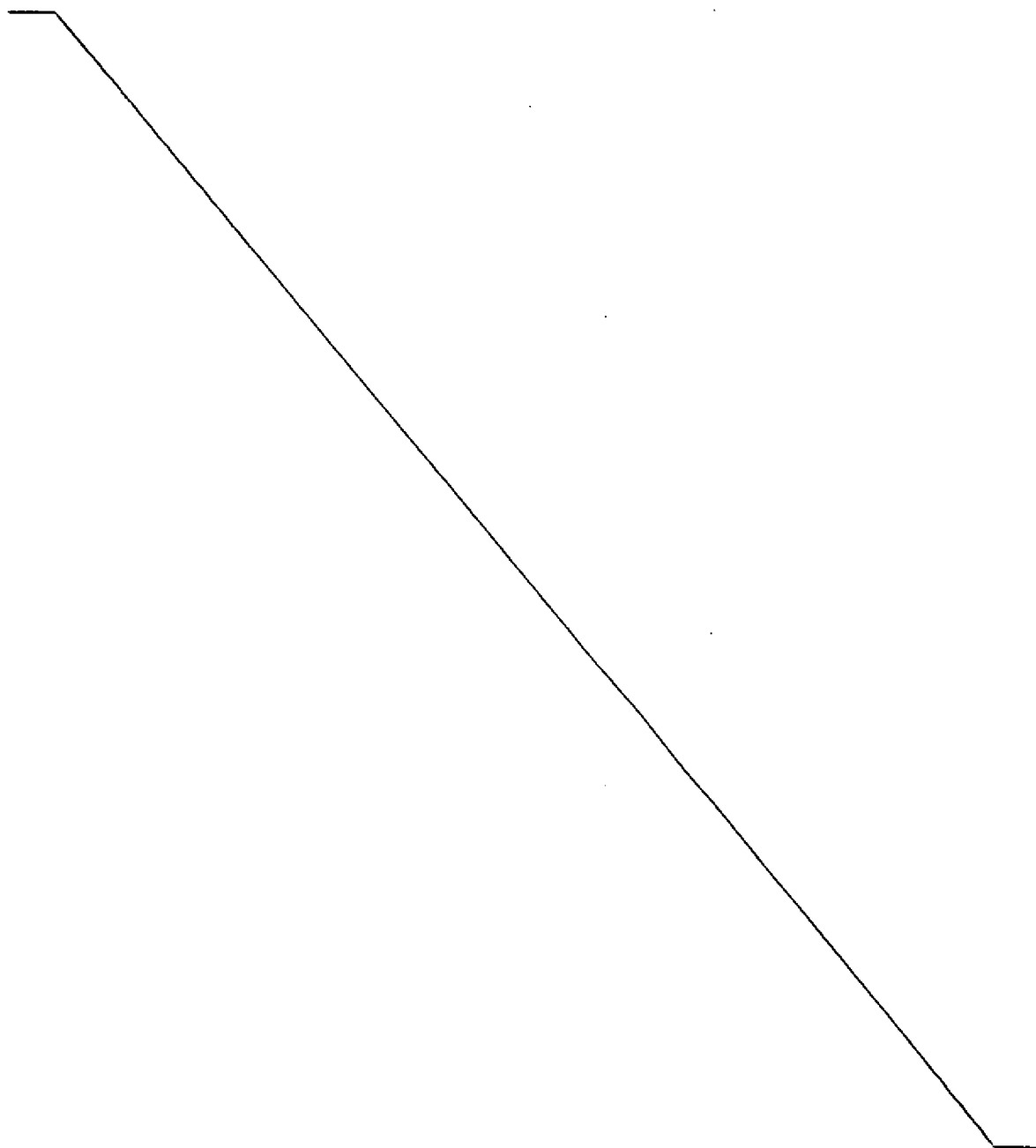
Dopo 98 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato, coagulato, lavato ed essiccato. Si sono così ottenuti 455g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10) a 121 °C (ASTM D 1646), pari a 48. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,32% in



peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

VDF	78,5% in moli	
MVE	17,0%	"
TFE	4,5%	"

Le caratteristiche del prodotto vulcanizzato per via perossidica sono riportate in Tab. 1

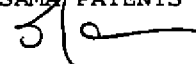


31-

TABELLA 1

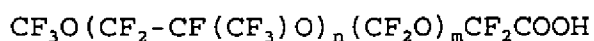
ESEMPIO	1	2 ^(*)
<u>Composizione della mescola</u>		
Polimero (g)	100	100
Luperco ^(R) 101 XL (phr)	2	2
Drimix ^(R) TAIC (")	4,5	4,5
ZnO (")	4	4
Akrochem blue 602C (")	0,3	0,3
BaSO ₄ (")	35	35
Tremin 283 600 Est (")	35	35
<u>Caratteristiche della mescola</u>		
*Viscosità Mooney ML(1+10') 121°C (ASTM D1646)	52	48
*ODR 177°C arc 3, 12' (ASTM D2084-81)		
ML (pounds·inch)	15	15
MH (")	134	136
t _{s2} (sec)	54	54
t _{s50} (")	87	90
t' ₉₀ (")	150	132
<u>Caratteristiche dopo post-vulcanizzazione in stufa a 230°C per 4 ore</u>		
*PROPRIETA' MECCANICHE (ASTM D412-83)		
Modulo a 100% (MPa)	6,0	5,2
Carico a rottura (MPa)	12,0	8,0
Allungamento a rottura (%)	330	249
Durezza Shore A (punti)	76	72
*COMPRESSION SET a 200°C per 70 ore (ASTM D395 Method B)		
O-ring 214 (%)	23	29

(*) comparativo

**ESEMPIO 3****Esempio 3A) sintesi del polimero a basso Mooney**

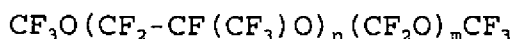
In un'autoclave da 10 l, munita di agitatore funzionante a 545 rpm, sono stati caricati, dopo evacuazione, 6,5 l di acqua demineralizzata e 67,18 ml di una microemulsione di perfluoropolioossialchilene precedentemente ottenuta mescolando:

- 14,27 ml di un perfluoropolioossialchilene a terminale acido di formula:



dove $n/m = 10$, avente peso molecolare medio di 600;

- 14,27 ml di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30% in volume;
- 28,54 ml di acqua demineralizzata;
- 10,1 ml di Galden^(R) D02 di formula:



dove $n/m = 20$, avente peso molecolare medio di 450.

L'autoclave è stata quindi portata a 80°C e mantenuta a tale temperatura per tutta la durata della reazione. E' stata quindi alimentata la seguente miscela di monomeri:

fluoruro di vinilidene (VDF)	28% in moli
esafluoropropene (HFP)	57% "
tetrafluoroetilene (TFE)	15% "

in modo da portare la pressione a 30 bar.

Nell'autoclave sono stati quindi introdotti:

- 0,325 g di ammonio persolfato (APS) come iniziatore

- 43,86 g di 1,6-diiodoperfluoroesano ($C_6F_{12}I_2$) come trasferritore di catena.
- 5,6 g di bis-olefina di formula $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$, l'aggiunta è stata effettuata in 20 porzioni, ciascuna di 0,28 g, a partire dall'innesco della polimerizzazione e per ogni incremento del 5% nella conversione dei monomeri.

La pressione di 30 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della polimerizzazione alimentando una miscela costituita da:

VDF	50% in moli
HFP	25% "
TFE	25% "

Dopo 120 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato. Sono stati così ottenuti 461,5 g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10) a 121 °C (ASTM D 1646), pari a 4. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,5% in peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

VDF	53% in moli
HFP	23% "
TFE	24% "

Esempio 3B) sintesi del polimero ad alto Mooney

Seguendo la stessa procedura descritta per la polimerizzazione 3a, è stato preparato un polimero dello stesso tipo in

cui la quantità di trasferitore iodurato 1,6-diiodioperfluoro-
esano è stata di 17,55 g.

Dopo 118 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato. Si sono così ottenuti 455 g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10) a 121°C (ASTM D 1646), pari a 80. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,19% in peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

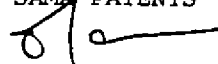
VDF	53,5%	in moli
HFP	23,5%	"
TFE	23%	"

Esempio 3C) sintesi del polimero a basso Mooney

Seguendo la stessa procedura descritta per la polimerizzazione 3a, è stato preparato un polimero dello stesso tipo in cui la quantità di trasferitore iodurato 1,6-diiodioperfluoro-
esano è stata di 29,82 g.

Dopo 110 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato. Si sono così ottenuti 460 g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10) a 121°C (ASTM D 1646), pari a 21. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,35% in peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

VDF	53,5%	in moli
HFP	23%	"
TFE	23,5%	"



I lattici ottenuti dalle sintesi 3a, 3b, 3c sono stati cocoagulati nel rapporto: 9% in peso del lattice 3a, 45% in peso del lattice 3b e 46% del lattice 3c.

La viscosità Mooney (1+10) a 121°C (ASTM D 1646) del polimero così ottenuto è risultata pari a 36.

Il polimero è stato quindi vulcanizzato per via perossidica: la composizione della miscela e le caratteristiche del prodotto vulcanizzato sono riportate in Tab. 2.

ESEMPIO 4 (comparativo)

Seguendo la stessa procedura descritta per la polimerizzazione 3a, è stato preparato un polimero dello stesso tipo in cui la quantità di trasferitore iodurato 1,6-diiodio-perfluoro-esano è stata di 24,57 g.

Dopo 115 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata, il lattice scaricato. Si sono così ottenuti 460 g/l di acqua di prodotto con viscosità Mooney del polimero, ML(1+10) a 121°C (ASTM D 1646), pari a 37. La percentuale di iodio nel polimero è pari a 0,32% in peso. La composizione molare misurata via NMR del fluoro è la seguente:

VDF	53,5%	in moli
HFP	23%	"
TFE	23,5%	"

Le caratteristiche del prodotto vulcanizzato per via perossidica sono riportate in Tab. 2.

TABELLA 2

ESEMPIO	3	4 (*)
<u>Composizione della mescola</u>		
Polimero (g)	100	100
Luperco ^(R) 101 XL (phr)	3	3
Drimix ^(R) TAIC (")	4	4
ZnO (")	5	5
Carbon black MT (")	30	30
<u>Caratteristiche della mescola</u>		
*Viscosità Mooney ML(1+10') 121°C (ASTM D1646)	37	40
*ODR 177°C arc 3, 12' (ASTM D2084-81)		
ML (pounds·inch)	8	8
MH (")	139	136
t _{s2} (sec)	57	58
t _{s50} (")	93	94
t' 90 (")	120	120
V _{max} (pounds·foot·inch/sec)	2,9	2,9
Reovulcanometro Gottfert P=100 bar T _{camera} =120°C T _{stampa} =160°C t preriscaldamento=60sec t iniezione=70sec stampo:spirale portata max mm3/sec volume mm3		
	65 1700	75 1800
<u>Caratteristiche dopo post-vulcanizzazione in stufa a 230°C per 1 h</u>		
*PROPRIETA' MECCANICHE (ASTM D412-83)		
Modulo a 100% (MPa)	7,8	8,2
Carico a rottura (MPa)	24,4	24,0
Allungamento a rottura (%)	227	210
Durezza Shore A (punti)	75	76

(*) comparativo



RIVENDICAZIONI

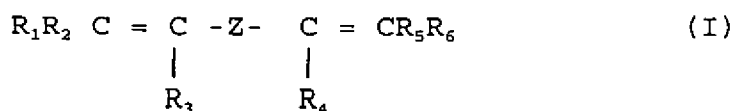
1. Fluoroelastomeri vulcanizzabili costituiti essenzialmente da miscele dei seguenti fluoroelastomeri:

a) dal 20 al 70% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121°C maggiore di 60 punti e contenente da 0,01 a 3% in peso di iodio;

b) da 0 al 70% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121°C compreso tra 20 e 60 punti e contenente da 0,2 a 5% in peso di iodio;

c) dal 5 al 60% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121°C compreso tra 1 e 20 punti e contenente una percentuale in peso di iodio maggiore di 0,3; detta viscosità Mooney ML (1+10) a 121°C essendo misurata secondo la norma ASTM D 1646;

dove detti fluoroelastomeri comprendono unità monomeriche derivanti da 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.

2. Fluoroelastomeri secondo la rivendicazione 1 in cui le composizioni sono le seguenti:

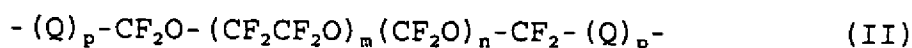
a) dal 20 al 50% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney ML (1+10) a 121°C maggiore di 70 punti e contenente da 0,05 a 2% in peso di iodio;

b) da 0 al 50% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney ML (1+10) a 121°C compreso tra 30 e 50 punti e contenente da 0,2 a 3% in peso di iodio;

c) dal 10 al 30% in peso di un fluoroelastomero avente il valore di viscosità Mooney, ML (1+10) a 121°C, compreso tra 5 e 15 punti e contenente una percentuale in peso di iodio maggiore di 0,5.

3. Fluoroelastomeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui nella formula (I), Z è un radicale perfluoroalchilenico C_4-C_{12} , mentre $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ sono preferibilmente idrogeno.

4. Fluoroelastomeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui Z è un radicale perfluoropoliossialchilenico, di formula:



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 com-



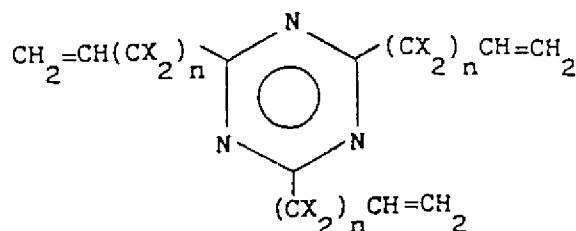
preso tra 500 e 10.000.

5. Fluoroelastomeri secondo le rivendicazioni 1-4 in cui la quantità di unità in catena derivanti da tali bis-olefine è compresa tra 0,01 e 1,0 moli, preferibilmente tra 0,03 e 0,5 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.
6. Fluoroelastomeri secondo la rivendicazione 5 in cui la quantità di unità in catena derivanti da tali bis-olefine è compresa tra 0,05 e 0,2% moli.
7. Fluoroelastomeri secondo le rivendicazioni 1-6 in cui la struttura di base del fluoroelastomero è 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) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X 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) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è definito come sopra; perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X 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 .
8. Fluoroelastomeri secondo la rivendicazione 7 in cui le composizioni monomeriche di base sono scelte tra:
- (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%; (g) TFE 33-75%, PAVE 15-45%, VDF 5-30%.
9. Fluoroelastomeri secondo le rivendicazioni 1-8 in cui i fluoroelastomeri sono vulcanizzati per via perossidica, in cui alla miscela di vulcanizzazione sono aggiunti:
- (a) coagenti di vulcanizzazione, in quantità comprese tra 0,5 e 10%, preferibilmente tra 1 e 7%, in peso rispetto al polimero; scelti tra: 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;
 N,N'-bisallilbicciclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA);
 bis olefina di formula (I), triazine aventi formula
 generale



in cui X può essere indipendentemente idrogeno, clo-
 ro, fluoro, C1-C3 alchile o perfluoroalchile; n è un
 intero compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e
 12, più preferibilmente tra 4 e 8;

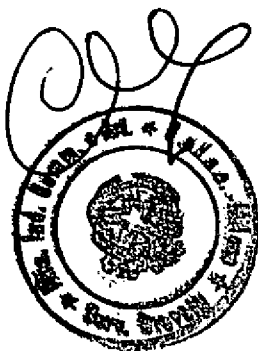
- (b) un composto metallico, in quantità comprese tra 1 e
 15%, preferibilmente tra 2 e 10%, in peso rispetto
 al polimero, scelto tra ossidi od idrossidi di me-
 talli divalenti, preferibilmente Mg, Zn, Ca o Pb,
 eventualmente associato ad un sale di un acido debo-
 le, quali stearati, benzoati, carbonati,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

10. Uso dei fluoroelastomeri delle rivendicazioni 1-9 per la
 preparazione di manufatti come O-ring, shaft seal, ga-
 sket.

11. Processo per l'ottenimento di fluoroelastomeri delle ri-

- vendicazioni 1-8 in cui dette miscele sono ottenute polimerizzando separatamente i fluoroelastomeri dei punti a), b) e c) e successivamente coagulando i lattici ottenuti nei rapporti sopra indicati.
12. Processo per l'ottenimento di fluoroelastomeri delle rivendicazioni 1-8 in cui dette miscele di fluoroelastomeri a), b) e c) sono ottenute in situ in una singola polimerizzazione.
13. Processo per l'ottenimento di fluoroelastomeri secondo le rivendicazioni 11 e 12 in cui la polimerizzazione dei monomeri è effettuata in emulsione acquosa; in sospensione.
14. Processo per l'ottenimento di fluoroelastomeri secondo la rivendicazione 13 in cui la polimerizzazione dei monomeri è effettuata in emulsione acquosa in presenza di un'emulsione, dispersione o microemulsione di perfluoropoliossialchileni.
15. Processo per l'ottenimento di fluoroelastomeri secondo le rivendicazioni 11-14 in cui il fluoroelastomero è isolato con metodi convenzionali, preferibilmente coagulazione.

Milano, 23 GIU. 1998



p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama

A handwritten signature of Daniele Sama, consisting of a stylized 'D' followed by a horizontal line.