



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112018008438-7 B1



(22) Data do Depósito: 29/10/2015

(45) Data de Concessão: 30/11/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO CURÁVEL E ARTIGOS CURADOS

(51) Int.Cl.: C08K 5/32; C08F 214/18; C08G 73/00.

(73) Titular(es): E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

(72) Inventor(es): AMIYA RATAN TRIPATHY; PETER A. MORKEN; CHRISTOPHER J. BISH.

(86) Pedido PCT: PCT US2015058090 de 29/10/2015

(87) Publicação PCT: WO 2017/074395 de 04/05/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/04/2018

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES CURÁVEIS E ARTIGOS CURADOS. Composições de fluoroelastômeros que compreendem fluoroelastômeros possuindo unidades copolimerizadas de um monômero de local de cura contendo nitrila que são curadas com certos curativos de hidrazona ou oxima.

“COMPOSIÇÃO CURÁVEL E ARTIGOS CURADOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a composições de fluoroelastômeros curáveis e, mais particularmente, a composições de fluoroelastômero contendo certas hidrazonas ou oximas como agentes de cura.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Os fluoroelastômeros alcançaram um excelente sucesso comercial e são usados em uma ampla variedade de aplicações nas quais ambientes severos são encontrados, em particular aqueles usos finais onde a exposição a altas temperaturas e produtos químicos agressivos ocorre. Por exemplo, esses polímeros são frequentemente usados em vedações para motores de aeronaves, em dispositivos de perfuração de poços de petróleo e em elementos de vedação para equipamentos industriais que operam em altas temperaturas.

[003] As excelentes propriedades dos fluoroelastômeros são largamente atribuíveis à estabilidade e inércia das unidades monoméricas fluoradas copolimerizadas que constituem a maior parte das estruturas poliméricas nestas composições. Tais monômeros incluem fluoreto de vinilideno, hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno e éteres perfluoro (alquil vinil). De modo a desenvolver completamente as propriedades elastoméricas, os fluoroelastômeros são tipicamente reticulados, isto é, vulcanizados. Para este fim, uma pequena percentagem do monômero do local de cura é copolimerizado com as unidades monoméricas fluoradas. Monômeros de local de cura contendo pelo menos um grupo nitrila, por exemplo perfluoro-8-ciano-5-metil-3,6-dioxa-1-octeno, são especialmente preferidos. Tais composições são descritas nas Patentes US 4.281.092; US 4,394,489; US 5,789,489; e US 5.789.509.

[004] Bisamidoximas (Patente US 5,668,221) e bisamidrazonas

(Patentes US 5,605,973; US 5,637,648) foram utilizadas como agentes de vulcanização para fluoroelastômeros tendo locais de cura de grupos nitrila. Estas curas podem ser suscetíveis de vulcanizar prematuramente, isto é, a reticulação pode começar antes da formação final da composição. Além disso, os curativos requerem sínteses complexas de várias etapas a partir de materiais de partida dispendiosos.

[005] Outros compostos nucleofílicos contendo nitrogênio têm sido utilizados para fazer a ligação de fluoroelastômeros com locais de cura de grupos nitrila (Patente US 6,638,999 B2). Alguns desses curativos são suscetíveis de vulcanizar prematuramente, enquanto outros são voláteis em temperaturas de moagem de borracha.

[006] Também são conhecidos fluoropolímeros tendo amidrazona pendente ou grupos amidoxima (Patente US 7,300,985 B2). Estes polímeros requerem uma etapa adicional de modificação do polímero para formar ligações cruzadas.

[007] A composição à base de azo e amida é fornecida na Patente US No. 9,169,339. (Daikin Industries Ltd.) que inclui um grupo carbonila próximo da ligação nitrogênio-nitrogênio.

[008] Permanece uma necessidade na indústria de composição curável que forneça compressão ajustada a temperaturas muito altas em múltiplos ambientes.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[009] A presente invenção é direcionada a composições fluoroelastoméricas curáveis que compreendem um fluoroelastômero tendo locais de cura de grupos nitrila e certas hidrazonas ou oximas como curativos. Mais especificamente, a presente invenção é direcionada a uma composição curável que compreende:

A) um fluoroelastômero que compreende unidades

copolimerizadas de um monômero de local de cura contendo um grupo nitrila; e

B) um agente de cura de hidrazona ou oxima de fórmula geral $R^1 (C = NY)_n R^2$, em que $n = 1$ ou 2 , $Y = OH$ ou NH_2 , R^1 é arila, alquila, benzila, perfluoroalquila ou heterocíclico e R^2 é arila ou heterocíclico.

[010] Outro aspecto da presente invenção é um artigo curado feito a partir da composição acima.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[011] São aqui descritos agentes de cura nos compostos aqui descritos. Também aqui descritos são artigos que foram curados e que, antes da cura, compreendiam esses compostos. Também aqui descritos são processos para curar os compostos aqui descritos.

[012] O fluoroelastômero que pode ser utilizado na composição da invenção pode ser parcialmente fluorado ou perfluorado. Os fluoroelastômeros contêm preferencialmente entre 25 e 70 % em peso, com base no peso total do fluoroelastômero, de unidades copolimerizadas de um primeiro monômero que pode ser fluoreto de vinilideno (VF2) ou tetrafluoroetileno (TFE). As unidades remanescentes nos fluoroelastômeros são constituídas por um ou mais monômeros copolimerizados adicionais, diferentes do referido primeiro monômero, selecionados a partir do grupo que consiste em fluoromonômeros, hidrocarbonetos de olefina e suas misturas. Os fluoromonômeros incluem olefinas contendo flúor e éteres vinílicos contendo flúor.

[013] As olefinas contendo flúor que podem ser utilizadas para fazer fluoroelastômeros incluem, mas não estão limitadas a fluoreto de vinilideno (VF2), hexafluoropropileno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), 1, 2, 3, 3, 3-pentafluoropropeno (1-HPFP), 1, 1, 3, 3, 3-pentafluoropropeno (2-HPFP), clorotrifluoroetileno (CTFE) e fluoreto de vinila.

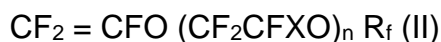
[014] Éteres vinílicos contendo flúor que podem ser utilizados

para fazer fluoroelastômeros incluem, mas não se limitam a éteres perfluoro (alquil vinila). Éteres perfluoro (alquil vinila) (PAVE) adequados para uso como monômeros incluem aqueles da fórmula:



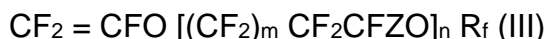
[015] em que Rf' e Rf'' são grupos perfluoroalquilenos lineares ou ramificados diferentes de 2 a 6 átomos de carbono, m e n são independentemente 0 a 10, e Rf é um grupo perfluoroalquila de 1 a 6 átomos de carbono.

[016] Uma classe preferida de éteres de perfluoro (alquil vinila) inclui composições da fórmula



[017] em que X é F ou CF₃, n é 0 a 5 e Rf é um grupo perfluoroalquila de 1 a 6 átomos de carbono.

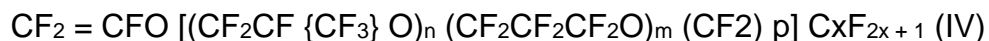
[018] Uma classe mais preferida de éteres de perfluoro (alquil vinila) inclui aqueles éteres em que n é 0 ou 1 e Rf contém de 1 a 3 átomos de carbono. Exemplos de tais éteres perfluorados incluem perfluoro (metil vinil éter) (PMVE), perfluoro (etil vinil éter) (PEVE) e perfluoro (propil vinil éter) (PPVE). Outros monômeros úteis incluem os da fórmula:



[019] em que Rf é um grupo perfluoroalquila com 1 a 6 átomos de carbono,

[020] m = 0 ou 1, n = 0 a 5 e Z = F ou CF₃. Membros preferidos dessa classe são aqueles em que Rf é C₃F₇, m = 0 e n = 1.

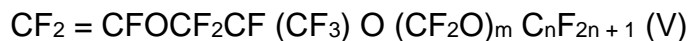
[021] Monômeros adicionais de éter perfluoro (alquil vinila) incluem compostos da fórmula



[022] em que m e n independentemente = 0 a 10, p = 0 a 3 e x = 1 a 5. Os membros preferidos desta classe incluem compostos em que n = 0 s

1, m = 0 a 1 e x = 1.

[023] Outros exemplos de éter perfluoro (alquil vinila) úteis incluem:

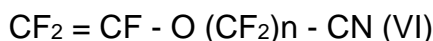


[024] em que n = 1 a 5, m = 1 a 3 e em que, preferivelmente, n = 1.

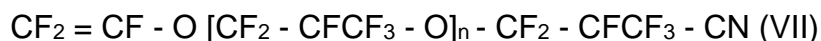
[025] Se as unidades copolimerizadas de PAVE estiverem presentes nos fluoroelastômeros utilizados na invenção, o teor de PAVE varia geralmente entre 25 e 75 % em peso, com base no peso total do fluoroelastômero. Se for usado éter perfluoro (metil vinila), então o fluoroelastômero contém, de preferência, entre 30 e 65% em peso de unidades copolimerizadas de PMVE.

[026] Os hidrocarbonetos de olefina úteis nos fluoroelastômeros empregues na invenção incluem, mas não se limitam a etileno e propileno. Se as unidades copolimerizadas de uma olefina de hidrocarboneto estiverem presentes nos fluoroelastômeros, o teor de hidrocarbonetos de olefina é geralmente de 4 a 30 % em peso.

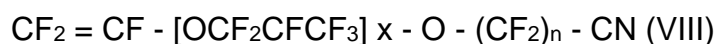
[027] O fluoroelastômero contém ainda unidades copolimerizadas de pelo menos um monômero de local de cura, geralmente em quantidades de 0,1 a 5 % em moles. O intervalo é preferencialmente entre 0,3 a 1,5 % em moles. Embora mais do que um tipo de monômero de local de cura possa estar presente, mais comumente é utilizado um monômero de local de cura e este contém pelo menos um grupo substituinte nitrila. Monômeros de locais de cura adequados incluem olefinas fluoradas contendo nitrila e éteres vinílicos fluorados contendo nitrila. Monômeros de locais de cura contendo nitrila úteis incluem os das fórmulas apresentadas abaixo.



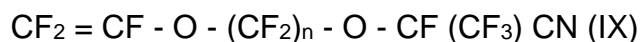
em que n = 2 a 12, preferivelmente 2 a 6;



em que $n = 0$ a 4 , preferivelmente 0 a 2 ;



em que $x = 1$ a 2 e $n = 1$ a 4 ; e



em que $n = 2$ a 4 .

[028] Aqueles de fórmula (VIII) são preferidos. Monômeros de locais de cura especialmente preferidos são poliéteres perfluorados tendo um grupo nitrila e um grupo trifluoroviniléter. Um monômero de local de cura mais preferido é



[029] Ou seja, perfluoro (8-ciano- 5-metil-3,6-dioxa- 1- octeno) ou 8-CNVE.

[030] Um primeiro aspecto desta invenção é uma composição curável que compreende um fluoroelastômero que compreende unidades copolimerizadas de um monômero de local de cura selecionado a partir do grupo que consiste em olefinas fluoradas contendo nitrila e éteres vinílicos fluorados contendo nitrila; e uma certa hidrazona ou oxima. As hidrazonas ou oximas podem ser mono ou di-, hidrazonas ou oximas e incluídas como agentes de cura.

[031] As hidrazonas ou oximas são da fórmula geral $\text{R}^1 (\text{C} = \text{NY})_n \text{R}^2$, em que $n = 1$ ou 2 , $\text{Y} = \text{OH}$ ou NH_2 , R^1 é arila, alquila, perfluoroalquila ou heterocíclico e R^2 é arila ou heterocíclico. Quando R^1 e R^2 são ambos arila, podem ser fundidos, tal como um grupo fluoroenila (ver o Exemplo 3). Os grupos alquila, arila, benzila, perfluoroalquila ou heterocíclico podem conter grupos funcionais adicionais, tais como, mas não limitados a grupos halogênio, éter ou amida. O grupo perfluoroalquila tem pelo menos um dos átomos de hidrogênio substituído por flúor. Os compostos que se decompõem para formar

uma destas hidrazonas ou oximas podem também ser utilizados na composição da invenção. As hidrazonas ou oximas podem também ser um sal, por exemplo, cloridrato.

[032] Hidrazonas ou oximas preferidas incluem aquelas em que n é 1; R^1 é arila e R^2 é arila. Uma composição curativa mais preferida inclui agente de cura em que $n = 2$ e o agente de cura é $C_6H_5 (C = NNH_2)_2 C_6H_5$.

[033] É teorizado que estas hidrazonas da presente invenção atuam como agentes de cura provocando a dimerização de grupos nitrila ligados à cadeia polimérica para formar anéis 1, 2, 4-triazol, reticulando assim o fluoroelastômero. As hidrazonas da presente invenção são menos voláteis do que os curativos, tais como hidrazina ou t-butil carbazato, tornando os curativos menos propensos a serem fugitivos durante os processos de mistura e modelagem.

[034] Para ser útil como o principal, ou como o único curativo para estes fluoroelastômeros, o nível de hidrazonas ou oximas deve ser de cerca de 0,05 a 7 partes de hidrazona ou oxima por 100 partes de fluoroelastômero, preferivelmente cerca de 0,1 a 3 partes de hidrazona ou oxima por 100 partes de fluoroelastômero, mais preferivelmente cerca de 0,5 a 2 partes de hidrazona ou oxima por 100 partes de fluoroelastômero. Como usado aqui, "partes" refere-se a partes em peso, a menos que indicado de outra forma.

[035] Um nível apropriado de hidrazona ou oxima pode ser selecionado considerando-se as propriedades de cura, por exemplo, o tempo para desenvolver o torque máximo do reómetro de matriz móvel (MDR) e tempo de fixação mínimo das composições curáveis. O nível ótimo dependerá da combinação particular de fluoroelastômero e hidrazona ou oxima.

[036] Opcionalmente, um acelerador curativo, por exemplo, um composto que libera amônia em temperaturas de cura, pode ser usado em

combinação com um curativo de hidrazona ou oxima. Exemplos de compostos que se decompõem para liberar amoníaco à temperatura de cura incluem os divulgados nas Patentes US 6,281,296 B1 e US 2011/0009569.

[037] Opcionalmente, outro curativo comumente empregado para fluoroelastômeros de ligação cruzada com locais de cura de grupos nitrílicos pode ser usado em adição às hidrazonas ou oximas. Exemplos de tais outros curativos incluem, mas não estão limitados a diaminobisfenol AF, 2,2-bis (3-amino a 4-anilino-fenil) hexafluoropropano, mono- ou bis-amidinas, mono- ou bis-amidrazonas, mono- ou bis- amidrazonas. amidoximas, ou um peróxido orgânico mais co-agente.

[038] Aditivos, tais como negro de fumo, micro pós de fluoropolímero, estabilizadores, plastificantes, lubrificantes, enchimentos e auxiliares de processamento tipicamente utilizados em compostos fluoroelastômeros podem ser incorporados nas composições da presente invenção, desde que tenham estabilidade adequada para as condições de serviço pretendidas.

[039] As composições curáveis da invenção podem ser preparadas misturando o fluoroelastômero, hidrazonas ou oximas e outros componentes utilizando procedimentos de composição de borracha padrão. Por exemplo, os componentes podem ser misturados em um moinho de dois rolos de borracha, em um misturador interno, por exemplo, um misturador interno Banbury®, ou em um extrusor. As composições curáveis podem então ser reticuladas (isto é, curadas) por aplicação de calor e / ou pressão. Quando a moldagem por compressão é utilizada, um ciclo de cura por prensagem é geralmente seguido por um ciclo pós-cura, durante o qual a composição endurecida é aquecida a temperaturas elevadas, em excesso de 300°C, durante várias horas.

[040] As composições curáveis com hidrazona da presente invenção são úteis na produção de artigos curados tais como juntas, tubos e vedantes. Os artigos curados são geralmente produzidos por moldagem de uma formulação

composta da composição curável com vários aditivos sob pressão, endurecendo a peça e depois submetendo-a a um ciclo pós-cura. As composições curadas têm excelente estabilidade térmica, vapor e resistência química. A dilatação do volume (ASTM D1414) após exposição a água a 225°C durante pelo menos 168 horas, de preferência pelo menos 336 horas, é de menos do que 1%. Também o conjunto de compressão, 300°C, 70 horas, 15% de compressão (ASTM D395) é de menos do que 70%. As composições curadas são particularmente úteis em aplicações como vedações e vedante para fabricação de dispositivos semicondutores e em vedações para usos automotivos em alta temperatura.

[041] Outros fluoropolímeros contendo locais de cura de nitrila, tais como fluoroplásticos podem ser substituídos por fluoroelastômeros nas composições da invenção.

[042] A invenção é agora ilustrada por certas formas de realização em que todas as partes são em peso, salvo indicação em contrário.

EXEMPLOS

MÉTODOS DE TESTE - CARACTERÍSTICAS DE CURA

[043] As características da cura foram medidas usando um instrumento MDR 2000 da Monsanto sob as seguintes condições:

- Frequência de movimento de fieira: 1,66 Hz
- Amplitude de oscilação: $\pm 0,5$ graus
- Temperatura: 190 °C, salvo indicação em contrário
- Tamanho da amostra: Discos com diâmetro de 1,5 polegadas (38 mm)
- Duração do teste: 30 minutos

[044] Os seguintes parâmetros de cura foram registrados:

- MH: nível máximo de torque, em unidades de dN • m
- ML: nível mínimo de torque, em unidades de dN • m
- Tc90: tempo para 90% do torque máximo, minutos.

[045] As amostras de teste foram preparadas a partir de elastômero composto com aditivos apropriados, tal como descrito nas formulações listadas nos Exemplos abaixo. O composto foi realizado em um moinho de borracha. A composição moída foi formada em uma folha e uma amostra de 10 g foi cortada em um disco para formar a amostra de teste.

[046] O conjunto de compressão de amostras de anel O foi determinado de acordo com a norma ASTM D395. Valores médios são relatados.

[047] O aumento de volume na água foi medido a 225°C durante o tempo indicado nas Tabelas de acordo com ASTM D1414.

[048] Os seguintes polímeros de fluoroelastômero foram usados nos Exemplos: FFKM - Um terpolímero contendo 61,8 % em moles de TFE, 37,4 % em moles de PMVE e 0,80 % em moles de 8-CNVE foi preparado de acordo com o processo geral descrito na Patente US No. 5,789,489.

EXEMPLOS 1 A 3

[049] As composições curáveis da invenção foram compostas em um moinho de borracha de dois rolos nas proporções mostradas na Tabela I. As composições compostas são denominadas Exemplo 1 (Benzil di-hidrazona, CAS # 4702-78-7, disponível pela Sigma-Aldrich), Exemplo 2 (Hidrazona de benzofenona, CAS # 5350-57-2, disponível pela Sigma-Aldrich) e Exemplo 3 (hidrazona de 9-fluorenona, CAS # 13629-22-6, disponível pela Alfa-Aesar) na Tabela I. Características de cura do composto das composições são também mostradas na Tabela I. Os anéis O foram feitos por cura por pressão das composições curáveis a uma temperatura de 190°C para Tc90 mais 5 minutos, seguido de uma pós-cura em uma atmosfera de nitrogênio a uma temperatura de 305°C durante 26 horas após uma temperatura lenta aumentar a temperatura ambiente. O conjunto de compressão e os valores de inchamento de volume também são mostrados na Tabela I.

TABELA I

Formulação (phR¹)	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
FFKM - polímero	100	100	100
Negro de fumo MT N990	30	30	30
Di-hidrazona de benzil (CAS # 4702-78-7)	1,0	0	0
Hidrazona de benzofenona (CAS # 5350-57-2)	0	1,7	0
Hidrazona de 9-fluorenona (CAS # 13629-22-6)	0	0	1,5
Características de cura @ 190°C			
ML (dN • m)	3,36	2,56	2,36
MH (dN • m)	20,5	12,6	16,67
Tc90, minutos	20,1	15,8	15,1
Conjunto de compressão, % em água destilada a 250°C, 70 horas de compressão, 15%	73	78	76
Conjunto de compressão, %, em água destilada a 225°C, 168 horas de compressão, 15%	74	82	80
Conjunto de compressão, 300°C, 70 horas, compressão, 15%	33	19	28
Inchamento de volume, % em água destilada a 225°C, 168 horas	0,32	0,36	0,91

¹Partes em peso, por cem partes em peso, de perfluoroelastômero

EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 E 2

[050] As composições da invenção foram compostas em um moinho de borracha de dois rolos nas proporções mostradas na Tabela II. As composições compostas são denominadas Exemplos Comparativos 1 e 2 (benzil mono-hidrazona, CAS # 5344-88-7, disponível pela Acros Organics). As características de cura das composições combinadas são também mostradas na Tabela II.

TABELA II

Formulação (phr)	Exemplo comparativo 1	Exemplo comparativo 2	Exemplo 4
FFKM	100	100	100
Negro de fumo MT N990	30	30	50
mono-hidrazona de benzil (CAS # 5344-88-7)	1,0	2,0	0
Oxima de benzofenona (CAS # 574-66-3)	0	0	1,35
Características de cura	@ 190°C	@ 190°C	@ 200°C
ML (dN • m)	1,97	1,81	4,59
MH (dN • m)	3,47	4,41	6,9
Tc90, minutos	25	25	13,98

[051] Como ilustrado pelos Exemplos Comparativos 1 e 2, um

agente curativo com um grupo carbonila adjacente ao grupo hidrazona não é um agente de reticulação eficaz, como é evidente a partir do valor muito baixo de MH (dN • m) na Tabela II.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO CURÁVEL, caracterizada por compreender:

(A) um fluoroelastômero que compreende unidades copolimerizadas de um monômero de local de cura contendo um grupo nitrila; e

(B) uma hidrazona ou oxima de fórmula geral $R^1 (C = NY)_n R^2$ em que $n = 1$ ou 2 ; $Y = OH$ ou NH_2 ; R^1 é arila, alquila, perfluoroalquila, benzila ou heterocíclico; e R^2 é arila ou heterocíclico.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por n ser 1; R^1 ser arila, R^2 ser arila; e Y ser NH_2 .

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por n ser 1; R^1 ser arila, R^2 ser arila; e Y ser OH .

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por n ser 1; R^1 ser arila ou heterocíclico; R^2 ser arila e Y ser NH_2 .

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela hidrazona ser $C_6H_5(C=NNH_2)_2C_6H_5$.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por R^1 e R^2 serem arila e fundidos em conjunto para formar uma fluoroenila, e Y ser NH_2 .

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada por um nível apropriado de hidrazona ou oxima ser selecionado pelo tempo necessário para desenvolver o torque máximo do reômetro de matriz móvel (MDR) e tempo de fixação mínimo (*Mooney scorch*) da composição curável.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada por um grupo carbonila não ser adjacente à hidrazona ou oxima.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 8, caracterizada por consistir em:

(A) um fluoroelastômero que compreende unidades copolimerizadas de um monômero de local de cura contendo um grupo nitrila; e

(B) uma hidrazona da fórmula geral $R^1 (C = NNH_2)_n R^2$, em que $n = 1$ ou 2 ; R^1 é arila, alquila, perfluoroalquila ou heterocíclico; e R^2 é arila ou heterocíclico.

10. ARTIGO CURADO, caracterizado por ser feito a partir da composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

11. ARTIGO CURADO, caracterizado por ser feito a partir da composição, conforme definida na reivindicação 9, com uma dilatação de volume, medida de acordo com ASTM D1414, após exposição a 225°C de água por pelo menos 168 horas de menos de 1% e um conjunto de compressão, 300°C, 70 horas, 15% de compressão, medido de acordo com ASTM D395, de menos do que 70%.

12. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 11, caracterizado por ser uma junta, tubo ou vedante.