



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

DOMANDA NUMERO	102001900931372
Data Deposito	22/05/2001
Data Pubblicazione	22/11/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

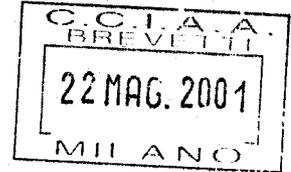
Titolo

COMPOSIZIONI FLUOROELASTOMERICHE.

JF

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

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



* * * * *

La presente invenzione si riferisce a composizioni (per)-
fluoroelastomeriche costituite essenzialmente da un perfluoro-
elastomero e da un fluoropolimero semicristallino, aventi mi-
gliorata resistenza chimica, termica, di sealing, minor per-
meabilità ai fluidi, in particolare idrocarburi, combinata con
buone proprietà meccaniche ed utilizzabili nella preparazione
di manufatti di tenuta, in particolare per l'industria elet-
tronica, ottica, farmaceutica e petrolifera.

In particolare, la presente invenzione è relativa a com-
posizioni (per)fluoroelastomeriche comprendenti una matrice
perfluoroelastomerica che incorpora all'interno particelle di
un fluoropolimero semi-cristallino, in cui il fluoropolimero
semi-cristallino è rivestito da uno shell di fluoropolimero
semi-cristallino contenente bromo e/o iodio in catena, dette
composizioni caratterizzate da migliorate proprietà meccaniche
e di sealing combinate con ottimo aspetto superficiale (assen-
za di rugosità).

E' noto dalla domanda di brevetto europeo EP 1.031.606
preparare composizioni (per)fluoroelastomeriche ottenute per
incorporazione sotto forma di lattice di un fluoropolimero
semi-cristallino contenente atomi di iodio e/o bromo, in un

(per)fluoroelastomero per migliorare le proprietà meccaniche rispetto ad un (per)fluoroelastomero caricato con PTFE in polvere. Le particelle del lattice di fluoropolimero semi-cristallino hanno dimensioni comprese tra 10 e 100 nm. In questa domanda di brevetto si afferma che l'utilizzo di un lattice di un fluoropolimero semi-cristallino contenente iodio e/o bromo permette di migliorare le proprietà meccaniche rispetto al caso di assenza di iodio e/o bromo. Negli esempi viene riportata l'introduzione di atomi di iodio mediante l'impiego di trasferitori iodurati. In detta domanda di brevetto si afferma nella descrizione che si può introdurre iodio e/o bromo mediante l'uso di comonomeri contenenti iodio e/o bromo nella preparazione del fluoropolimero semi-cristallino. Il contenuto di comonomero nel prodotto finale risulta inferiore a 2 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base del fluoropolimero semi-cristallino. Non vengono riportati esempi di composizioni contenenti fluoropolimeri semicristallini contenenti comonomeri iodurati e/o bromurati.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione composizioni (per)fluoroelastomeriche aventi una combinazione migliorata di proprietà:

- migliorate proprietà meccaniche, combinata preferibilmente con migliorato compression set;
- omogeneità delle proprietà meccaniche su tutto il manufatto;

JF

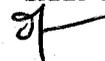
- migliorata resistenza chimica e termica;
- ottimo aspetto superficiale, privo di rugosità;
- facilità di lavorazione nelle apparecchiature convenzionalmente utilizzate nel campo dei fluoroelastomeri, senza impiegare complesse tecnologie per l'incorporazione;
- minor permeabilità ai fluidi, in particolare idrocarburi.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato che è possibile ottenere la migliorata combinazione delle proprietà sopra indicate utilizzando le specifiche composizioni sotto definite.

Costituiscono pertanto un oggetto della presente invenzione composizioni (per)fluoroelastomeriche comprendenti:

- A) una matrice perfluoroelastomerica a base di tetrafluoroetilene (TFE);
- B) un fluoropolimero semi-cristallino, in quantità da 2% a 90% in peso sul totale di A) + B), comprendente un core di fluoropolimero semicristallino ricoperto da uno shell di un fluoropolimero semi-cristallino contenente bromo e/o iodio in catena, la quantità di comonomero bromurato e/o iodurato essendo da > 2% a 10% in moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base del fluoropolimero semi-cristallino B) core + shell;

il perfluoroelastomero A) incorpora il fluoropolimero B), il fluoropolimero B) essendo costituito da omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE), o copolimeri del TFE con uno o più mono-



meri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico, in quantità da 0,01% a 10% in moli, preferibilmente da 0,05% al 7% in moli; il core e lo shell del fluoropolimero B) potendo essere di composizione diversa tra di loro, le dimensioni medie delle particelle del fluoropolimero semicristallino essendo da 10 a 100 nm, preferibilmente da 10 a 60 nm.

Le composizioni (per)fluoroelastomeriche dell'invenzione sono ottenibili per miscelazione del lattice del fluoropolimero semicristallino B) con il lattice di perfluoroelastomero A) e successivo coagulo.

In alternativa alla miscelazione dei lattici, le composizioni (per)fluoroelastomeriche dell'invenzione si possono ottenere in uno stesso reattore, impiegando due fasi successive: in una prima fase si polimerizza il fluoropolimero semicristallino B) avente le dimensioni nanometriche sopra indicate, mentre in una seconda fase si polimerizza il perfluoroelastomero A). Operando in questo modo il perfluoroelastomero A) ricopre le particelle di lattice di fluoropolimero semicristallino B) permettendo di ottenere una ottima dispersione di quest'ultimo nel perfluoroelastomero.

La quantità di fluoropolimero semi-cristallino B) all'interno della matrice (per)fluoroelastomerica è preferibilmente da 5% a 80% in peso sul totale della miscela polimerica, più preferibilmente da 10 a 70% in peso.

Le particelle di fluoropolimero semi-cristallino B) aven-

JK

ti le dimensioni nanometriche sopra indicate, sono ottenibili ad esempio con un processo di polimerizzazione in microemulsione acquosa di perfluoropoliossalchileni come descritto ad esempio nella domanda di brevetto europeo 969.027 a nome della Richiedente, qui incorporata integralmente per riferimento. Si possono anche impiegare tecniche di polimerizzazione in microemulsione in cui la fase olio è costituita da monomeri insaturi polimerizzabili, come descritto nei brevetti U.S. 5.523.346 e U.S. 5.616.648.

La Richiedente ha trovato che per ottenere i risultati della presente invenzione è essenziale che il fluoropolimero semi-cristallino B) abbia le dimensioni nanometriche indicate, mentre la dimensione delle particelle del perfluoroelastomero A), da miscelare con il fluoropolimero non è critica.

I fluoropolimeri semi-cristallini della presente invenzione comprendono un core di fluoropolimero semi-cristallino ricoperto da uno shell di un fluoropolimero semi-cristallino contenente in catena atomi di bromo e/o iodio. L'introduzione di tali atomi di bromo e/o iodio può essere realizzata tramite aggiunta, nella miscela di polimerizzazione dei (co)monomeri che costituiscono il fluoropolimero B), di comonomeri bromurati e/o iodurati, quali bromo- e/o iodo-olefine aventi da 2 a 10 atomi di carbonio, come descritto ad esempio in US 4.035.565 ed US 4.694.045, US 5.625.019, oppure bromo e/o iodio fluoroalchilvinileteri, come descritto nei brevetti US

01—
4.745.165, US 4.564.662 ed EP 199.138, in quantità tali per cui il contenuto di comonomeri bromurati e/o iodurati nel prodotto finale sia generalmente da > 2 a 10% moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base come detto sopra, preferibilmente tra 2,5 e 6%.

Opzionalmente, in associazione a questi comonomeri, è possibile introdurre atomi di bromo e/o iodio terminali tramite aggiunta alla miscela di reazione di trasferitori di catena bromurati e/o iodurati, come ad esempio descritto nei brevetti US 4.243.770 ed US 4.943.622, US 5.173.553.

E' stato trovato inaspettatamente dalla Richiedente, si vedano gli esempi di confronto, che la combinazione di proprietà delle composizioni dell'invenzione è ottenibile soltanto se il fluoropolimero semicristallino B) è preparato utilizzando sullo shell del fluoropolimero, un comonomero bromurato e/o iodurato in quantità superiore al 2% in moli rispetto alle altre unità monomeriche di base come detto sopra. Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che operando nelle condizioni riportate negli esempi della domanda di brevetto europeo 1.031.606, in cui il fluoropolimero semi-cristallino non contiene bromo e/o iodio in catena ma solo sui terminali di catena, non si ottiene la migliorata combinazione delle proprietà sopra elencate.

Per fluoropolimero semicristallino si intende un fluoropolimero che mostra, oltre alla temperatura di transizione



vetrosa Tg, almeno una temperatura di fusione cristallina.

La preparazione dei perfluoroelastomeri A) della composizione oggetto della presente invenzione può essere realizzata mediante copolimerizzazione dei monomeri in emulsione acquosa, secondo metodi 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.

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

La preparazione della matrice perfluoroelastomerica viene preferibilmente effettuata in microemulsione di (per)fluoropolioossilchileni, secondo quanto descritto nei brevetti US 4.789.717 ed US 4.864.006.

Nel caso in cui il fluoropolimero semi-cristallino B) presente nelle composizioni (per)fluoroelastomeriche dell'invenzione sia a base di PTFE modificato, per la sua preparazione si possono utilizzare comonomeri ad insaturazione etilenica sia di tipo idrogenato che di tipo fluorurato. Tra quelli idrogenati si possono citare etilene, propilene, monomeri acrilici, ad esempio metilmetacrilato, acido (met)acrilico,



butilacrilato, idrossietilesilacrilato, monomeri stirenici.

Tra i comonomeri fluorurati si possono citare:

- le perfluoroolefine C_3-C_8 , quali esafluoropropene (HFP), esafluoroisobutene;
- le fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, perfluoroalchiletilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è un perfluoroalchile C_1-C_6 ;
- le cloro-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);
- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: un alchile C_1-C_{12} , o un ossialchile C_1-C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli;
- fluorovinileteri (MOVE) di formula generale $CFX_{AI}=CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$ (A-I) dove R_{AI} è un gruppo (per)fluoroalchilico C_2-C_6 lineare, ramificato o C_5-C_6 ciclico, oppure un gruppo (per)fluoro ossialchilico, contenente da uno a tre atomi di ossigeno, C_2-C_6 lineare, ramificato; quando R_{AI} è fluoroalchilico o fluoroossialchilico come sopra definito può contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: H, Cl, Br, I; $X_{AI} = F, H$; preferiti sono

i composti di formula generale: $CFX_{AI}=CX_{AI}OCF_2OCF_2CF_2Y_{AI}$

(A-II) dove $Y_{AI} = F, OCF_3$; X_{AI} come sopra definito; in particolare (MOVE I) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (A-III) e (MOVE II) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (A-IV).

Comonomeri preferiti sono i PAVE, in particolare perfluorometil-, etil-, propilviniletere, i MOVE, in particolare MOVE I e MOVE II, e i fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli.

I perfluoroelastomeri A) utilizzati nella presente invenzione sono copolimeri basati sul TFE, in cui il TFE viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra i seguenti:

- (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;
- fluorovinileteri (MOVE) di formula generale $CFX_{AI}=CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$ (A-I) dove R_{AI} e X_{AI} sono come sopra definiti;
- fluoroolefine C_2-C_8 contenenti atomi di idrogeno e/o cloro e/o bromo e/o iodio;
- perfluorovinileteri contenenti gruppi cianidrici come descritto nei brevetti US 4.281.092, US 5.447.993, US 5.789.489.

Composizioni in moli preferite dei monomeri che costituiscono la struttura di base del perfluoroelastomero sono le

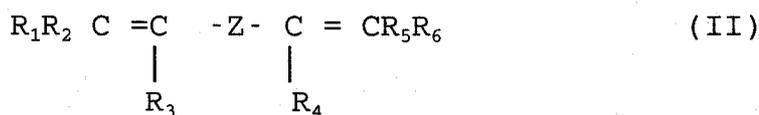
seguenti, essendo 100% la somma delle percentuali dei comonomeri:

- tetrafluoroetilene (TFE) 50-80%, perfluoroalchilvinil etero (PAVE) e/o fluorovinil eteri (MOVE) 15-55%.

Composizioni specifiche particolarmente preferite di miscele di monomeri sono le seguenti, essendo 100% la somma delle percentuali dei comonomeri:

- TFE 50-80%, PAVE 20-50%;
- TFE 50-80%, MOVE I 20-50%;
- TFE 50-80%, MOVE II 20-50%;
- TFE 50-80%, PAVE 5-30%, MOVE I 5-30%;
- TFE 50-80%, PAVE 5-30%, MOVE II 5-30%.

Opzionalmente la matrice perfluoroelastomerica comprende anche 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, come descritto nel brevetto EP 661.304 a nome della Richiedente.

of

La quantità di unità in catena derivanti da tali bis-olefine è generalmente compresa tra 0,01 e 1,0 moli, preferibilmente tra 0,03 e 0,5 moli, ancora più preferibilmente tra 0,05 e 0,2% moli per 100 moli delle altre unità monomeriche sopra indicate che costituiscono la struttura di base del perfluoroelastomero.

I (per)fluoroelastomeri dell'invenzione sono vulcanizzati per via perossidica, per cui il perfluoroelastomero A) preferibilmente contiene in catena e/o in posizione terminale alle macromolecole atomi di iodio e/o bromo. L'introduzione nella matrice perfluoroelastomerica di tali atomi di iodio e/o bromo può essere realizzata tramite aggiunta 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 4 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.

Altri composti iodurati utilizzabili sono quelli triodurati derivati da triazine come descritto nella domanda di brevetto europeo EP 860.436 e nella domanda di brevetto europeo 979.832.

In alternativa od anche in associazione ai comonomeri

"cure-site", è possibile introdurre nel perfluoroelastomero 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.

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 decomposizione termica. Tra quelli più comunemente impiegati ricordiamo: dialchilperossidi, quali ad esempio di-terbutil-perossido e 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperossi)esano; dicumil perossido; di-benzoil 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.

01

Alla mescola 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; triallilfosfite; N,N-diallil-acrilammide; N,N,N',N'-tetraallil-malonammide; trivinil-isocianurato; 2,4,6-trivinil-metiltrisilossano, ecc.; particolarmente preferito è il TAIC; altri reticolanti preferiti sono bis-olefine descritte nel brevetto europeo EP 769.520.

Altri reticolanti che si possono utilizzare sono triazine descritte nella domanda di brevetto EP 860.436 e nel brevetto WO97/05122;

- (b) opzionalmente 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) opzionalmente accettori acidi del tipo non-ossidi di metallo quali 1,8 bis dimetil ammino naftalene, octadecilammina, ecc. come descritto in EP 708.797;

01-

(d) altri additivi convenzionali, quali cariche inspessenti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili.

Le quantità indicate dei componenti della miscela sono riferite a 100 phr della composizione (per)fluoroelastomerica dell'invenzione.

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

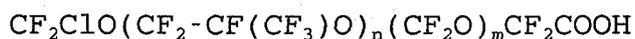
ESEMPIO 1

Preparazione di una composizione dell'invenzione contenente 15% di fluoropolimero semi-cristallino B) avente un contenuto di comonomero iodurato pari a 2,5% in moli di comonomero sul totale delle unità monomeriche del fluoropolimero B)

a) Preparazione del lattice del fluoropolimero semi-cristallino B)

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 260 ml di una microemulsione di perfluoropoliossalchilene precedentemente ottenuta mescolando:

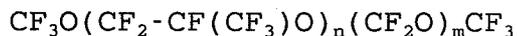
- 56,4 ml di un perfluoropoliossalchilene a terminale acido di formula:



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

- 56,4 ml di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30% in volume;

- 112,8 ml di acqua demineralizzata;
- 34,4 ml di Galden® 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 questa temperatura per tutta la durata della reazione. L'autoclave è stata portata alla pressione di 0,6 bar (0,06 MPa) con etano e poi alla pressione di 20 bar (2 MPa) con una miscela monomerica costituita dal 6,5% in moli di perfluorometilvinilene (PMVE) e 93,5% in moli di tetrafluoroetilene (TFE).

Nell'autoclave sono stati quindi introdotti 0,13 g di ammonio persolfato (APS) come iniziatore. A partire dal 75% di conversione del monomero, vengono alimentati 170 g (equivalenti a 2,5% in moli rispetto alle altre unità monomeriche del fluoropolimero B) di una iodo-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6\text{I}$ in cinque fasi, per ogni incremento del 5% della conversione dei monomeri.

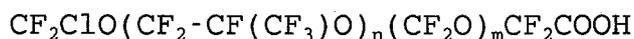
Durante la reazione la pressione viene mantenuta a 20 bar alimentando in continuo la seguente miscela monomerica: 2% in moli di PMVE e 98% di TFE.

Dopo 180 minuti di reazione, corrispondente al 100% di conversione dei monomeri, l'autoclave è stata raffreddata ed il lattice scaricato. Le caratteristiche del lattice sono riportate in Tabella 1.

b) Preparazione del lattice del fluoroelastomero A)

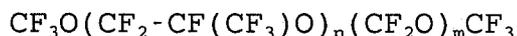
In un'autoclave da 10 l, munita di agitatore funzionante a 545 rpm, sono stati caricati, dopo evacuazione, 6,5 l di acqua demineralizzata e 67 ml di una microemulsione di perfluoropoliossalchilene precedentemente ottenuta mescolando:

- 14,5 ml di un perfluoropoliossalchilene a terminale acido di formula:



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

- 14,5 ml di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30% in volume;
- 29 ml di acqua demineralizzata;
- 9 ml di Galden® 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:

perfluorometilvinil etero (PMVE) 60% in moli

tetrafluoroetilene (TFE) 40% "

in modo da portare la pressione a 25 bar.

Nell'autoclave sono stati quindi introdotti:

- 0,32 g di ammonio persolfato (APS) come iniziatore;
- 26 g di 1,6-diiodoperfluoroesano ($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$) come trasfere-tore di catena;

JK

5 g di bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$; l'aggiunta è stata effettuata in 20 porzioni, ciascuna di 0,25 g, a partire dall'inizio della polimerizzazione e per ogni incremento del 5% nella conversione dei monomeri.

La pressione di 25 bar è stata mantenuta costante per tutta la durata della polimerizzazione alimentando una miscela costituita da:

perfluorometilvinil etero (PMVE) 40% in moli
tetrafluoroetilene (TFE) 60% "

Dopo 137 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata ed il lattice scaricato. Le proprietà del lattice sono riportate in Tabella 1.

c) Miscelazione dei lattici e preparazione della composizione dell'invenzione

Il lattice ottenuto in a) è stato miscelato con il lattice preparato in b) in modo tale da ottenere una quantità di polimero semicristallino pari al 15% in peso rispetto al totale A) + B). Dopo la miscelazione il lattice viene coagulato con una soluzione di solfato di alluminio (6 g di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ per ogni litro di lattice) ed essiccato a 90°C in un forno a circolazione d'aria per 16 ore. Sono stati ottenuti 1000 g della composizione dell'invenzione, che è stata caratterizzata per le proprietà meccaniche in Tabella 2.

La miscelazione della composizione dell'esempio 1 con gli

07-

ingredienti di reticolazione é stata effettuata in un mescolatore aperto comunemente utilizzato per miscelare i fluoroelastomeri. Le lastrine ottenute per stampaggio della composizione dell'esempio 1 mostrano una superficie molto liscia, priva di rugosità.

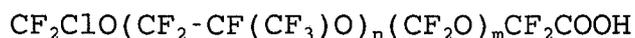
ESEMPIO 2 confronto

Preparazione di una composizione contenente 15% di fluoropolimero semi-cristallino B) non contenente iodio e/o bromo

a) Preparazione del lattice del fluoropolimero semi-cristallino B)

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 260 ml di una microemulsione di perfluoropolioossilchilene precedentemente ottenuta mescolando:

- 56,4 ml di un perfluoropolioossilchilene a terminale acido di formula:

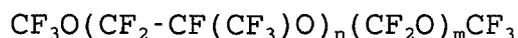


dove $n/m = 10$, avente peso molecolare medio di 600;

- 56,4 ml di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30% in volume;

- 112,8 ml di acqua demineralizzata;

- 34,4 ml di Galden® 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

JF

tale temperatura per tutta la durata della reazione. L'autoclave è stata portata alla pressione di 0,6 bar (60 Kpa) con etano e poi alla pressione di 20 bar (2 MPa) con una miscela monomerica costituita dal 6,5% in moli di perfluorometilvinilene (PMVE) e 93,5% in moli di tetrafluoroetilene (TFE).

Nell'autoclave sono stati quindi introdotti 0,13 g di ammonio persolfato (APS) come iniziatore.

Durante la reazione la pressione viene mantenuta a 20 bar alimentando in continuo la seguente miscela monomerica: 2% in moli di PMVE e 98% di TFE.

Dopo 45 minuti di reazione, l'autoclave è stata raffreddata ed il lattice scaricato. Le caratteristiche del lattice sono riportate in Tabella 1.

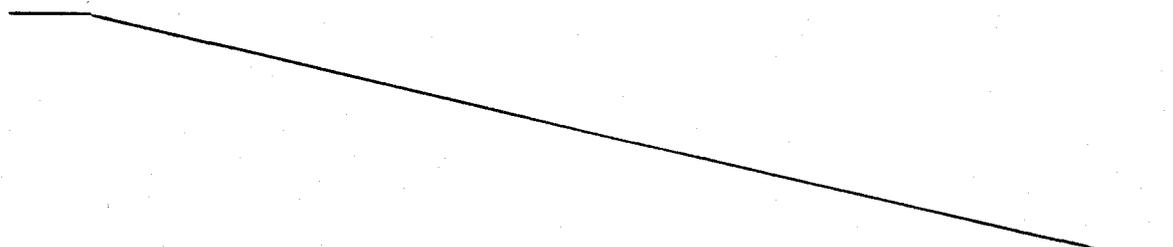
b) Preparazione del lattice del fluoroelastomero A)

Si ripete la procedura dell'esempio 1.

c) Miscelazione dei lattici e preparazione della composizione finale

Si ripete la procedura dell'esempio 1, ottenendo 1000 g di polimero.

Le proprietà meccaniche del polimero sono riportate in Tabella 2.





ESEMPIO 3

Preparazione di una composizione dell'invenzione contenente 50% di fluoropolimero semi-cristallino B) avente un contenuto di comonomero iodurato pari a 2,5% in moli di comonomero sul totale delle unità monomeriche del fluoropolimero B)

- a) Preparazione del lattice del fluoropolimero semi-cristallino B)

Si ripete la procedura dell'esempio 1.

- b) Preparazione del lattice del fluoroelastomero A)

Si ripete la procedura dell'esempio 1.

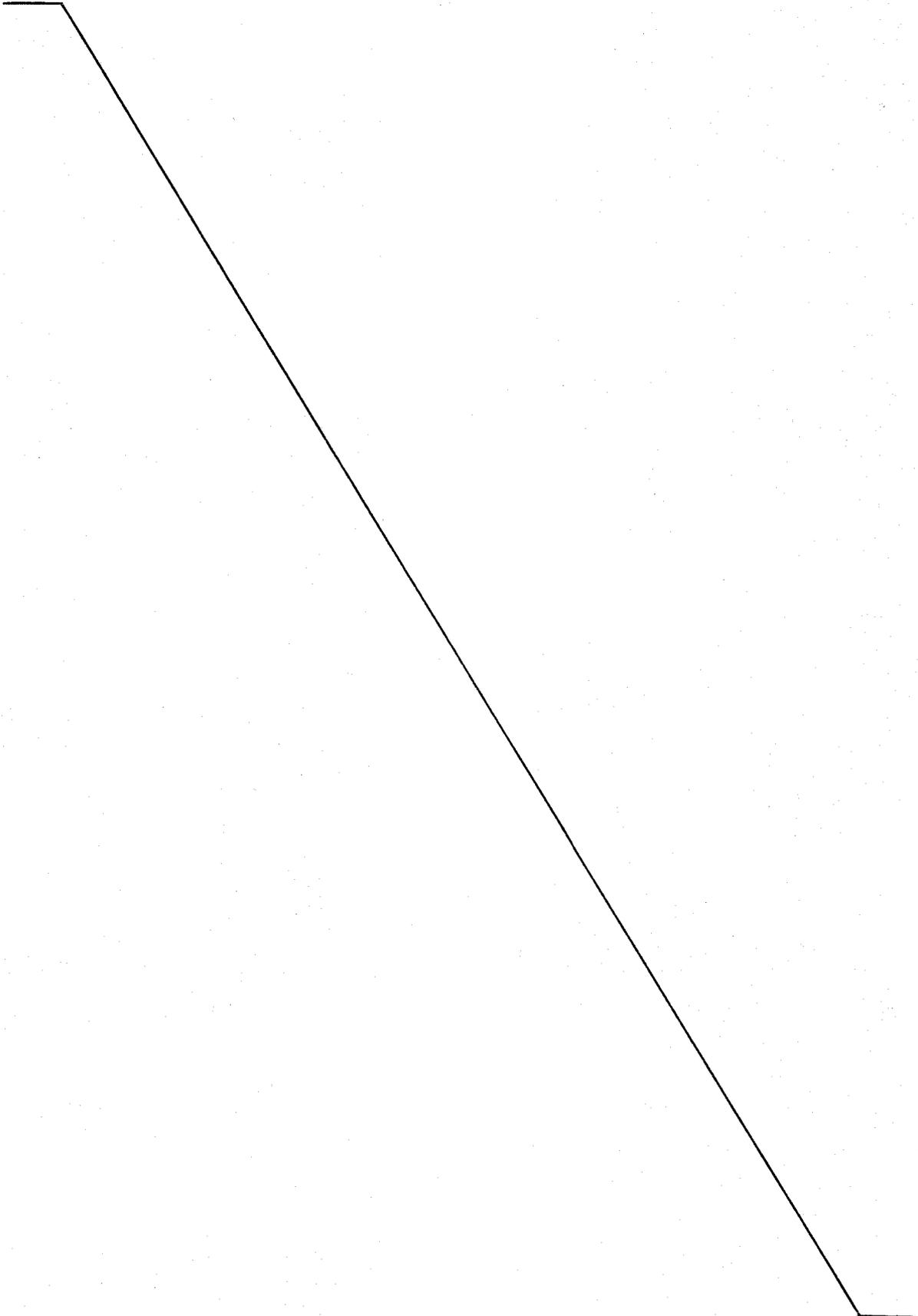
- c) Miscelazione dei lattici e preparazione della composizione dell'invenzione

Il lattice ottenuto in a) è stato miscelato con il lattice preparato in b) in modo tale da ottenere una quantità di polimero semicristallino pari al 50% in peso rispetto al totale A) + B). Dopo la miscelazione il lattice viene coagulato con una soluzione di solfato di alluminio (6 g di $Al_2(SO_4)_3$ per ogni litro di lattice) ed essiccato a 90°C in un forno a circolazione d'aria per 16 ore. Sono stati ottenuti 1000 g della composizione dell'invenzione, che è stata caratterizzata per le proprietà meccaniche in Tabella 2.

La miscelazione della composizione dell'esempio 1 con gli ingredienti di reticolazione è stata effettuata in un mescolatore aperto comunemente utilizzato per miscelare i fluoroelastomeri. Le lastre ottenute per stampaggio della composizio-

of

ne dell'esempio 1 mostrano una superficie molto liscia, priva di rugosità.



JH

TABELLA 1

Esempi	solido/ lattice (g/l)	Diametro particelle (nm)	MFI ⁽¹⁾ ASTM D 1238	Mooney (1+10) ^{121°C} ASTM D1646
1 Fluoroel.A	360	68	-	40
Polimero B	200	35	15	-
2 cfr. Fluoroel.A	360	68	-	40
Polimero B	200	30	10	-
3 Fluoroel.A	360	68	-	40
Polimero B	200	35	15	-

(1) MFI è stato misurato a 372°C con 2,16 Kg

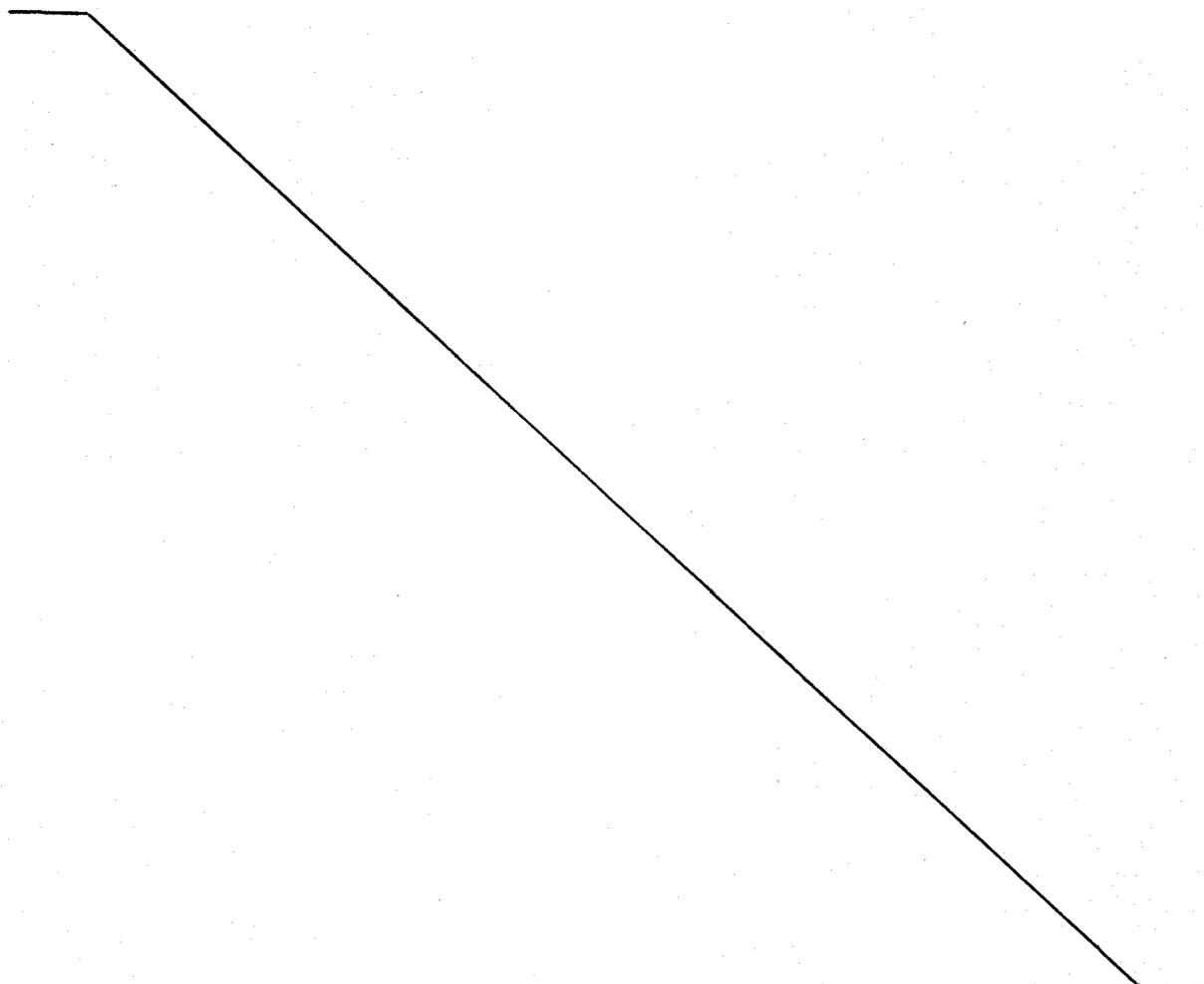


TABELLA 2

ESEMPI	1	2 cfr	3
% in peso polimero B) in A)+B)	15	15	50
Formulazione:			
Comp. A)+B) phr	100	100	100
Drimix TAIC "	1,5	1,5	1
Luperco 101 XL "	2	2	1
ZnO "	5	5	5
ODR (177°C, 12'Arc 3°) (ASTM D2084-81):			
ML Lbf.in.	7,5	8	8
MH "	124	118	148
Ts2 sec	41	45	46
T'90 "	98	111	103
Proprietà meccaniche dopo post-cure a 230°C per 1+4 h (ASTM D412-83)			
M100 Mpa	5,1	4,3	5,3
Carico a rottura "	20	19,2	22
All. a rottura %	190	184	258
Durezza Shore A	68	60	95
Compression set 200°C per 70 h O-ring (ASTM D 395) %	30	35	



RIVENDICAZIONI

1. Composizioni (per)fluoroelastomeriche comprendenti:
 - A) una matrice perfluoroelastomerica a base di tetrafluoroetilene (TFE);
 - B) un fluoropolimero semi-cristallino, in quantità da 2% a 90% in peso sul totale di A) + B), comprendente un core di fluoropolimero semicristallino ricoperto da uno shell di un fluoropolimero semi-cristallino contenente bromo e/o iodio in catena, la quantità di comonomero bromurato e/o iodurato essendo da > 2% a 10% in moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base del fluoropolimero semi-cristallino B) core + shell;
il perfluoroelastomero A) incorpora il fluoropolimero B), il fluoropolimero B) essendo costituito da omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE), o copolimeri del TFE con uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico, in quantità da 0,01% a 10% in moli, preferibilmente da 0,05% al 7% in moli; il core e lo shell del fluoropolimero B) potendo essere di composizione diversa tra di loro, le dimensioni medie delle particelle del fluoropolimero semicristallino essendo da 10 a 100 nm, preferibilmente da 10 a 60 nm.
2. Composizioni (per)fluoroelastomeriche secondo la rivendicazione 1, in cui la quantità di fluoropolimero semi-cristallino

stallino B) all'interno della matrice (per)fluoroelastomerica è da 5% a 80% in peso sul totale della miscela polimerica, preferibilmente da 10 a 70% in peso.

3. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-2 in cui il fluoropolimero semi-cristallino B) comprende comonomeri ad insaturazione etilenica sia di tipo idrogenato che di tipo fluorurato.
4. Composizioni secondo la rivendicazione 3 in cui i comonomeri fluorurati sono scelti tra i seguenti:
 - perfluoroolefine C_3-C_8 , preferibilmente esafluoropropene (HFP), esafluoroisobutene;
 - fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , preferibilmente fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, perfluoroalchiletilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è perfluoroalchile C_1-C_6 ;
 - cloro-fluoroolefine C_2-C_8 , preferibilmente clorotrifluoroetilene (CTFE);
 - (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è (per)fluoroalchile C_1-C_6 , preferibilmente CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
 - (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: alchile C_1-C_{12} , o ossialchile C_1-C_{12} , o (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eteri, preferibilmente perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, più preferibilmente perfluorodiossoli;

81-

- fluorovinileteri (MOVE) di formula generale
- $$\text{CFX}_{\text{AI}}=\text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{AI}} \quad (\text{A-I})$$
- dove R_{AI} è un gruppo (per)-fluoroalchilico $\text{C}_2\text{-C}_6$ lineare, ramificato o $\text{C}_5\text{-C}_6$ ciclico, oppure un gruppo (per)fluoro ossialchilico, contenente da uno a tre atomi di ossigeno, $\text{C}_2\text{-C}_6$ lineare, ramificato; quando R_{AI} è fluoroalchilico o fluoroossialchilico come sopra definito può contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: H, Cl, Br, I; $\text{X}_{\text{AI}} = \text{F}, \text{H}$; preferiti sono i composti di formula generale: $\text{CFX}_{\text{AI}}=\text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{AI}}$ (A-II) dove $\text{Y}_{\text{AI}} = \text{F}, \text{OCF}_3$; X_{AI} come sopra definito; più preferibilmente (MOVE I) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (A-III) e (MOVE II) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (A-IV).

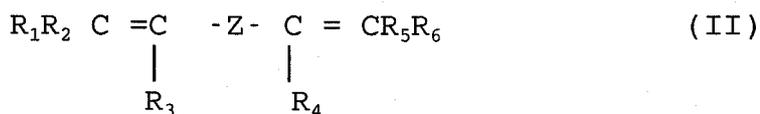
5. Composizioni secondo la rivendicazione 4 in cui i comonomeri sono scelti tra PAVE, preferibilmente perfluorometil-, etil-, propilvinil etero, MOVE, preferibilmente MOVE I e MOVE II, e fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli.
6. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-5 in cui i perfluoroelastomeri A) sono copolimeri basati sul TFE, in cui il TFE viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra i seguenti:
- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$, dove R_f è definito come sopra;
 - perfluoro-ossialchilvinileteri $\text{CF}_2=\text{CFOX}$, dove X è

definito come sopra;

- fluorovinileteri (MOVE) di formula generale $CFX_{AI}=CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$ (A-I) dove R_{AI} e X_{AI} sono come sopra definiti;
 - fluoroolefine C_2-C_8 contenenti atomi di idrogeno e/o cloro e/o bromo e/o iodio;
 - perfluorovinileteri contenenti gruppi cianidrici.
7. Composizioni fluoroelastomeriche secondo le rivendicazioni 1-6 in cui le composizioni delle miscele dei monomeri, espresse come % in moli, che costituiscono la struttura di base del fluoroelastomero sono le seguenti, essendo 100% la somma delle percentuali molari dei monomeri: tetrafluoroetilene (TFE) 50-80%, perfluoroalchilvinil eteri (PAVE) e/o fluorovinileteri (MOVE) 15-55%.
8. Composizioni fluoroelastomeriche secondo la rivendicazione 7 come qui di seguito definite, essendo 100% la somma delle percentuali molari dei monomeri:
- TFE 50-80%, PAVE 20-50%;
 - TFE 50-80%, MOVE I 20-50%;
 - TFE 50-80%, MOVE II 20-50%;
 - TFE 50-80%, PAVE 5-30%, MOVE I 5-30%;
 - TFE 50-80%, PAVE 5-30%, MOVE II 5-30%.
9. Composizioni secondo le rivendicazioni 7-8 in cui la matrice fluoroelastomerica comprende unità monomeriche derivanti da una bis-olefina avente formula

07

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, essendo la quantità in catena delle unità derivanti da dette bis-olefine compresa tra 0,01 e 1,0 moli, preferibilmente tra 0,03 e 0,5 moli, ancora più preferibilmente tra 0,05 e 0,2% moli per 100 moli sul totale delle altre unità monomeriche.

10. Composizioni fluoroelastomeriche secondo le rivendicazioni 1-9 ottenibili per miscelazione del lattice del fluoropolimero semicristallino B) con il lattice di fluoroelastomero A) e successivo coagulo.
11. Composizioni fluoroelastomeriche secondo le rivendicazioni 1-9 ottenibili in uno stesso reattore, impiegando due fasi successive: in una prima fase si polimerizza il fluoropolimero semi-cristallino B), mentre in una seconda fase si polimerizza il fluoroelastomero A).
12. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-11 vulcanizzate

per via perossidica.

Milano, 22 MAG. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

