

發明專利說明書

PD1071814B

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96/02765

※ 申請日期： 96.1.25

※IPC 分類： 68F 18/00, (2006.01)

36/20, (2006.01)

16/12, (2006.01)

07C 43/17 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含氟彈性體

FLUOROELASTOMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

蘇維索立克斯股份有限公司

SOLVAY SOLEXIS S.P.A.

代表人：(中文/英文)(簽章)

伯納德拉古契

Bernard de Laguiche

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利米蘭土瑞帝路 12 號

Via Turati 12, Milano, Italy

國 籍：(中文/英文)

義大利

Italy

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 米雷納史坦加/STANGA, MILENA
2. 法蘭西斯可楚爾辛/TRIULZI, FRANCESCO
3. 瑪格瑞塔奧巴諾/ALBANO, MARGHERITA

國 籍：(中文/英文)

- 1.~3. 義大利

Italy

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 義大利 2006/1/27 MI2006A000139

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種 VDF 可硬化含氟彈性體，其經離子性硬化，在 -10°C 經 24 小時後 (ASTM D 395/B) 具有低於 60%，較佳為低於 50%，及在 -25°C 為低於 90%，較佳為低於 75% 之壓縮比，包括高於 10 莫耳 % 之量的六氟丙烯 (HFP) 及下式之乙烯醚：



在本發明中，聚合物中 -COF 端基之量低於使用 FT-IR 光譜術之方法的敏感度限度。

六、英文發明摘要：

VDF curable fluoroelastomers, ionically cured, having a compression set after a time of 24 h (ASTM D 395/B) at -10°C lower than 60%, preferably lower than 50% and at -25°C lower than 90%, preferably lower than 75%, comprising hexafluoropropene (HFP) in amounts higher than 10% by moles and one vinyl ether of formula:



an amount of -COF end groups in the polymer lower than the sensitivity limit of the method using the FT-IR spectroscopy described in the present application.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種離子性硬化 VDF 含氟彈性體，其在低於 0°C （特別是 -10°C 至 -25°C ）之溫度顯示改良之密封性質（壓縮比），而且在高溫及低溫均具有良好之機械性質。

更特別地，本發明關於一種離子性硬化含氟彈性體，其在達 -25°C 具有改良之壓縮比值，而且實質上無 -COF 端基，這些端基藉下示方法偵測不到。本發明之含氟彈性體可藉生產力改良之聚合法而得。

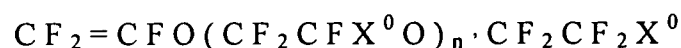
【先前技術】

已知含氟彈性體由於其熱及化學抗性性質、良好之機械性質及壓縮比，而為對汽車、航太、石油、石化、電子業特別有用之聚合物。然而這些聚合物應在大範圍之溫度（高及低溫）顯示改良之以上性質組合。此外在低於 0°C （特別是 -10°C 至 -25°C ）之溫度，含氟彈性體亦應具有改良之壓縮比性質，特別是在 -10°C 低於 60%，較佳為低於 50%，及在 -25°C 低於 90%，較佳為低於 75%。

已知各種含氟彈性體，然而在先行技藝中並未報告 -COF 聚合物端基值及在低於 0°C （特別是 -10°C 至 -25°C ）之溫度的壓縮比。申請人已發現在聚合物具有 -COF 端基時，含氟彈性體不顯示高機械性質及彈性性質。

然而如所述，對於特定應用，特別是在汽車、航太及石油業領域，含氟彈性體應亦在低於 0°C （特別是 -10°C 至 -25°C ）之溫度具有以上定義之壓縮比性質。

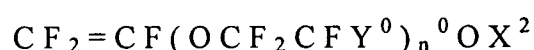
美國專利第 3,450,684 號關於下式之乙烯醚：



其中 $\text{X}^0=\text{F}$ 、 Cl 、 CF_3 、 H ，及 n' 可為 1 至 20 之範圍。

其亦報告藉 UV 聚合得到之同元聚合物。例示共聚物在低溫之機械及彈性性質均無特點。

美國專利第 4,487,903 號關於使用下式之全氟乙烯醚製備含氟彈性體共聚物：



其中 n^0 為 1 至 4 之範圍； $\text{Y}^0=\text{F}$ 、 Cl 、 CF_3 、 H ； X^2 可為 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 全氟烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ ω -氫全氟烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ ω -氯全氟烷基。聚合物具有範圍為 15 至 50 莫耳 % 之氟乙烯醚含量。這些乙烯醚產生在低溫較使用全氟丙基乙烯醚 (PPVE) 與全氟甲基乙烯醚 (PMVE) 作為醚所得為改良之性質的共聚物。乙烯醚之反應性非常低且難以得到高分子量聚合物，因此及對上述應用具良好彈性性質之聚合物。亦在此情形並未顯示硬化彈性體之特性資料，其未報告在低於 0°C （特別是在 -10°C 及 -25°C ）之溫度的壓縮比。

先行技藝所示之其他問題有關低全氟乙烯醚反應性，因此需要回收未反應單體（參見德國專利第 1,514,700 號）；具有 $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 端基之聚合物的安定性問題（參見美國專利第 3,635,926 號）。這些 $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 端基可進一步以適當反應物轉化而增加聚合物安定性（參見歐洲專利第 178,935 號）。

已知其他敘述用於得到含氟彈性體之乙烯醚的專利。

參見美國專利第 6,255,536 號、歐洲專利第 1,117,710 號、美國專利第 5,696,216 號。然而在低於 0℃（特別是在 -10℃ 及 -25℃）之溫度的壓縮比或 -C(O)F 端基值均未報告。

歐洲專利第 1,304,341 號敘述含式 $CFX_A=CX_AOCF_2OR_A$ 之氟烷氧基乙烯醚的含氟彈性體，其中 $X_A=F$ 、 H ； R_A 為 C_2-C_6 全氟烷基、全氟氧烷基或 C_5-C_6 環形（全氟）烷基。其特別地敘述以下之全氟烷氧基乙烯醚：

$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (MOVE 1) 及

$CF_2=CFOCF_2O-CF_2CF_2OCF_3$ (MOVE 2)。申請人進行之測試顯示該含氟彈性體具有 -COF 型聚合物端基。如所述，終端基使該聚合物在高溫之機械性質及耐熱性惡化。其未報告在低於 0℃（特別是在 -10℃ 及 -25℃）之溫度的壓縮比值。

美國專利第 5,260,393 號敘述適合製備 O-環，基於衍生自氟亞乙烯(VDF)、六氟丙烯(HFP)、全氟烷基乙烯醚(PAVE)（例如甲基乙烯醚）、視情況地及四氟乙烯(TFE)之單體單元的含氟彈性共聚物。這些聚合物可經離子性硬化且在低溫及高溫均具有良好之彈性性質，及在硬化後脫離模具時顯示良好之處理力，此專利並未報告在低於 0℃（特別是在 -10℃ 及 -25℃）之溫度的壓縮比值。申請人進行之測試顯示在 -10℃ 及 -25℃ 之壓縮比值均不佳，因此在低溫之密封性質不良。

現已需要具有以下性質組合之硬化 VDF 含氟彈性體：

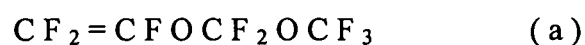
實質上無 -COF 端基，此端基藉下示方法不可偵測；

- 在大範圍之溫度（高及低溫）均為改良之機械性質及壓縮比值；特別是在 -10°C 至 -25°C ；
- 用於製備含氟彈性體之方法的改良生產力，其示為（聚合物公斤數）/（小時×水公升數）。

【發明內容】

申請人已意料外及令人驚奇地發現具有改良之以上性質組合的硬化含氟彈性體。

本發明之一個目的為一種離子性硬化 VDF 含氟彈性體，其在 -10°C 經 24 小時後 (ASTM D 395/B) 具有低於 60%，較佳為低於 50%，及在 -25°C 為低於 90%，較佳為低於 75% 之壓縮比，包括高於 10 莫耳 % 之量的六氟丙烯 (HFP) 及下式之乙烯醚：



而且 -COF 端基 ($1,900\text{--}1,830\text{ 公分}^{-1}$ 之帶) 之量低於以下方法之敏感度限度；在單體聚合結束時，聚合物經冷凍凝聚及連續除霜而隔離；然後聚合物經除礦水清洗兩次且在爐中乾燥成固定重量；-COF 聚合物端基係藉 FT-IR 光譜術對厚 50 至 300 微米之聚合物薄膜於 4000 公分^{-1} 至 400 公分^{-1} 進行初次掃描以得到起初光譜，將薄膜在以氨蒸氣飽和之環境中保持 12 小時，然後在起初 IR 光譜之相同條件下記錄 IR 最終光譜；自起初光譜減去最終光譜而得到「光譜差」，其藉以下方程式標準化：

$$\frac{[\text{光譜差}]}{[\text{薄膜重量(克)}/\text{薄膜面積(平方公分)}]};$$

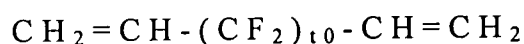
然後測量相關已與氨蒸氣反應之 -COF 端基的相關光學密

度，而且使用 M. Pianca 等人之文章 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84(在此併入作為參考)，第 73 頁之表 1 報告之消光係數，轉化成毫莫耳/公斤聚合物而測定；實測值以 -COF 端基/公斤聚合物表示殘餘 -COF 端基之濃度；在本發明之含氟彈性體光譜中偵測不到關於 -COF 端基之帶（1,900-1,830 公分⁻¹），方法敏感度限度為 0.05 毫莫耳/公斤。

更特別地，聚合物中 -COF 端基之量係使用 Nicolet® Nexus FT-IR 設備測定（256 次掃描，解析度 2 公分⁻¹）。

聚合物中可存在相對總單體莫耳數為 0.01 至 5 莫耳%之少量衍生自氟化貳烯烴的單元。例如其可使用歐洲專利第 661,304 號（在此併入作為參考）所述之貳烯烴。

較佳為視情況地使用之貳烯烴具有下式：



其中 t_0 為 6 至 10 之整數。

視情況地，本發明之含氟彈性體混合半晶（全）氟聚合物；該含氟彈性體之量相對含氟彈性體+半晶（全）氟聚合物混合物之總乾重以重量百分比表示為 0 至 70 重量%，較佳為 5 至 50 重量%，仍更佳為 10 至 30 重量%。

半晶（全）氟聚合物表示除了玻璃轉移溫度 T_g 亦顯示至少一個結晶熔化溫度之（全）氟聚合物。

半晶（全）氟聚合物係由四氟乙烯 (TFE) 同元聚合物、或具有按全部單體計為 0.01 至 10 莫耳%，較佳為 0.05 至 7 莫耳%之量的一或多種含乙烯型不飽和單體之 TFE 共聚物

形成。

該具乙烯不飽和之共單體有氫化及氟化型。氫化型可提及乙烯、丙烯、丙烯酸單體（例如甲基丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸羥乙基己酯）、苯乙烯單體。

氟化共單體可提及：

- C_3-C_8 全氟烯烴，如六氟丙烯(HFP)、六氟異丁烯；
- C_2-C_8 氫化氟烯烴，如氟乙烯(VF)、氟亞乙烯(VDF)、三氟乙烯、 $CH_2=CH-R_f$ 全氟烷基乙烯，其中 R_f 為 C_1-C_6 全氟烷基；
- C_2-C_8 氯及/或溴及/或碘氟烯烴，如氯三氟乙烯(CTFE)；
- $CF_2=CFOR_f$ (全)氟烷基乙烯醚(PAVE)，其中 R_f 為 C_1-C_6 (全)氟烷基，例如 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ；
- $CF_2=CFOX$ (全)氟烷基乙烯醚，其中 X 為：具有一或多個醚基之 C_1-C_{12} 烷基、或 C_1-C_{12} 氧烷基、或 C_1-C_{12} (全)氟氧烷基，例如全氟-2-丙氧基丙基；氟-1,3-二噁唑，較佳為全氟-1,3-二噁唑。

PAVE，特別是全氟甲基-、乙基-、丙基-乙烯醚與氟-1,3-二噁唑，較佳為全氟-1,3-二噁唑，為較佳之共單體。

在本發明之含氟彈性體含半晶(全)氟聚合物時，混合係藉由按所需比例混合含氟彈性體乳膠與半晶全氟聚合物乳膠，然後將所得混合物共凝聚而進行，如美國專利第 6,395,834 號與美國專利第 6,310,142 號所述。

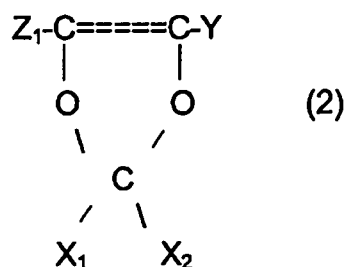
或者可聚合半晶（全）氟聚合物然後在（全）氟聚合物顆粒上聚合含氟彈性體。如此得到核-殼結構。

申請人已發現，在依照以上方法含氟彈性體中實質上無-COF端基時，其在大範圍之溫度（高溫及低溫）可得到機械性質與壓縮比之最佳組合。

本發明之含氟彈性體（-COF端基之量低於0.05毫莫耳/公斤）可混合可得自-COF端基量高於0.05毫莫耳/公斤之聚合物的含氟彈性體，其條件為本發明含氟彈性體之量相對最終組成物中含氟彈性體之總重量為至少5-10重量%，較佳為20-40重量%，更佳為50重量%。這些組成物可以各種方式得到。例如如果在聚合中使用產生-COF端基之單體，例如全氟丙基乙烯醚，以依照本發明得到改良性質，則一部份之聚合係在無產生-COF聚合物端基之共單體存在下進行，以得到實質上無-COF端基之聚合物部份，而可得到以上性質之組合。例如無-COF端基之聚合物部份必須為至少5-10重量%，較佳為20-40重量%，更佳為50重量%。一個替代方式為按以上比例混合實質上無-COF端基之聚合物部份與含-COF聚合物。

-COF端基量高於0.05毫莫耳/公斤之含氟彈性聚合物包括以下之共單體：

- （全）氟-1,3-二噁唑，較佳為具有下式：



其中

$\text{Y} = \text{F}$ 、 ORf_1 ， Rf_1 為 C_1 - C_5 全氟烷基， Rf_1 較佳為 CF_3 ；

X_1 與 X_2 為彼此相同或不同，選自 F 與 CF_3 ，較佳為 F ；

Z_1 選自 F 、 H 、 Cl ，較佳為 F ；

- 式 $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ 之全氟烷基乙烯醚，其中 Rf 為 C_3 全氟烷基；
- $\text{CF}_2=\text{CFOXa}$ （全）氟氧烷基乙烯醚，其中 Xa 為具有一或多個醚基之 C_3 - C_{12} 全氟氧烷基，例如全氟-2-丙氧基丙基；
- 通式 $\text{CFX}_{\text{AI}}=\text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{AI}}$ 之氟乙烯醚 (MOVE)，其中 R_{AI} 為線形或分枝 C_2 - C_6 （全）氟烷基、或環形 C_5 - C_6 基、或在可行時為含一至三個氧原子之線形或分枝 C_2 - C_6 （全）氟氧烷基；在 R_{AI} 為以上之氟烷基或氟氧烷基時，其可含 1 至 2 個選自以下之相同或不同原子： H 、 Cl 、 Br 、 I ； $\text{X}_{\text{AI}} = \text{F}$ 、 H ；其較佳為通式： $\text{CFX}_{\text{AI}}=\text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{AI}}$ 之化合物，其中 $\text{Y}_{\text{AI}} = \text{F}$ 、 OCF_3 ； X_{AI} 如上；特別是 (MOVE 1) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 及 (MOVE 2) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

離子性硬化含氟彈性體較佳為包括以下單體（莫耳 %

) :

40 至 90%，較佳為 50-80%之 VDF；

2 至 20%，較佳為 6-14%之式(a)單體；

10 至 30%，較佳為 12-20%之 HFP；

視情況地含有 0 至 30%之一或多種具有至少一個乙烯型不飽和的（全）氟化共單體；

單體之莫耳百分比和為 100%。

由於彈性聚合物在 DSC 中未顯示熔化峰，因此實質上必定無結晶部份。

除了 VDF 與 HFP 及單體(a)，在存在其他共單體時，其可選自以下：

- C_2-C_8 全氟烯烴，例如 TFE、六氟異丁烯；
- 式 $CF_2=CFOR_f$ 之全氟烷基乙烯醚，其中 R_f 為 C_1-C_2 全氟烷基，較佳為 $R_f=CF_3$ 。

在聚合物中除了 VDF、HFP 與單體(a)亦存在其他單體時，較佳共單體為四氟乙烯(TFE)及/或全氟甲基乙烯醚(PMVE)。

較佳之含氟彈性組成物如下，單體莫耳百分比的和為 100%：

- 40 至 90%，較佳為 50-80%之 VDF；
- 2 至 20%，較佳為 6-14%之式(a)單體；
- 10 至 30%，較佳為 12-20%之 HFP；

視情況地

- 0 至 15%，較佳為 3-10%之 PMVE；

及 / 或

- 0 至 30%，較佳為 5-20% 之 TFE。

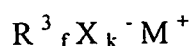
如所述，離子性硬化含氟彈性體顯示改良之以上性質組合，特別是在 -10℃ 之壓縮比值為低於 60%，較佳為低於 50%，及在 -25℃ 為低於 90%，較佳為低於 75%。這些壓縮比值顯示本發明之含氟彈性體即使在這些溫度仍維持彈性性質。應注意，市場上之最佳離子性硬化產物在 -10℃ 及 -25℃ 並未顯示高彈性性質（參見實例）。

本發明之含氟彈性體通常顯示 -25℃ 至 -40℃ 之間，較佳為 -30℃ 至 -34℃ 之間的 T_g 。

申請人已意料外及令人驚奇地發現以高聚合動力學得到本發明之含氟彈性體，因此為高產率。

含氟彈性體係依照美國專利第 4,789,717 號與美國專利第 4,864,006 號，在水性乳液中在全氟聚氧伸烷基之乳液、分散液或微乳液存在下聚合單體而製備。較佳為合成係在全氟聚氧伸烷基之微乳液存在下進行。

依照先行技藝之已知方法使用基團引發劑，如過硫酸鹽、過磷酸鹽、鹼、或過硼酸或過碳酸銨，視情況地組合亞鐵、亞銅或銀鹽，或其他易氧化金屬。反應介質中亦視情況地存在各種界面活性劑，其中特佳為下式之氟化界面活性劑：



其中 R^3_f 為 C_5-C_{16} （全）氟烷基鏈或（全）氟聚氧烷基鏈， X_k^- 為 $-COO^-$ 或 $-SO_3^-$ ， M^+ 選自： H^+ 、 NH_4^+ 、或鹼金屬離子

。其中最常用爲：全氟辛酸銨、以一或多個羧酸基封端之（全）氟聚氧伸烷基等。參見美國專利第 4,990,283 號與美國專利第 4,864,006 號。

聚合反應通常在大氣壓 1 至 10 MPa 間之壓力於 25℃ 至 150℃ 間之溫度進行。

至於鏈轉移劑，其可使用此技藝已知者，如乙酸乙酯、丙二酸二乙酯、乙烷等。

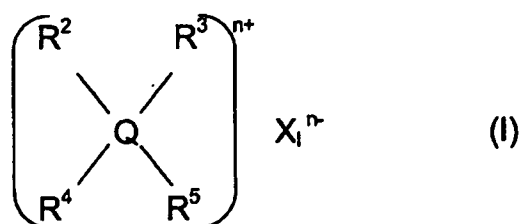
本發明之選用成分半晶（全）氟聚合物係依照上述本發明含氟彈性體之乳液或微乳液聚合法製備。

離子性硬化係使用加速及硬化劑進行。

至於加速劑，其使用有機鎘鹽衍生物。可用於本發明之有機鎘鹽衍生物通常含至少一個雜原子（例如 N、P、S、O）鍵聯至有機或無機基。可用於本發明之有機鎘鹽化合物爲例如美國專利第 3,655,727 號、美國專利第 3,712,877 號、美國專利第 3,857,807 號、美國專利第 3,686,143 號、美國專利第 3,933,732 號、美國專利第 3,876,654 號、美國專利第 4,233,421 號、美國專利第 4,259,463 號、美國專利第 4,882,390 號、美國專利第 4,912,171 號、美國專利第 5,591,804 號、歐洲專利第 182,299 號、歐洲專利第 120,462 號；West 與 Holcomb 之 "Fluorinated Elastomers", Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 8 卷，第 3 版，John Wiley & Sons, Inc., 第 500-515 頁 (1979) 所述者。

可用之有機鎘鹽化合物屬於例如以下種類：

A) 具有以下通式之化合物：



其中：

Q 代表以下之元素：氮、磷、砷、銻、硫；

X_l 為有機或無機陰離子，例如鹵化物、硫酸基、乙酸基、磷酸基、麟酸基、氫氧化物、烷氧化物、酚化物、聯酚化物；

n 為 X_l 離子之價數；

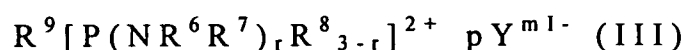
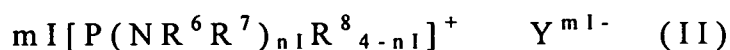
R^2 、 R^3 、 R^4 、與 R^5 彼此獨立地具有以下之意義：

- C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基、 C_1 - C_{20} 烯基、或其組合；
- 鹵素，其選自氯、氟、溴；
- 或氰基、 $-OR_B$ 與 $COOR_B$ ，其中 R_B 為具有以上意義之烷基、芳基、芳烷基、或烯基；

其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、與 R^5 基中之兩個基團可與雜原子 Q 形成環形結構；

在 Q 為硫原子時，基團 R^2 、 R^3 、 R^4 、與 R^5 之一不存在；

B) 具有以下通式之胺基-磷鹽衍生物：



其中：

R^6 、 R^7 與 R^8 為相同或不同，代表以下之基團：

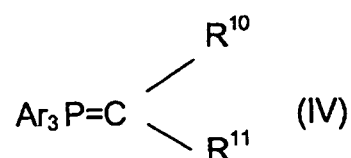
- C_1-C_{18} (較佳為 C_1-C_{12}) 烷基、 C_4-C_7 環烷基、 C_6-C_{18} (較佳為 C_6-C_{12}) 芳基或芳烷基；
- 氧烷基或聚(氧烷基)，其中烷基如上且聚氧烷基具有一個自由或醚化的終端 OH 官能基；

R^6 、 R^7 與 R^8 可視情況地含鹵素、CN、OH、羰基、氧基；

其中 R^6 及 R^7 可與氮原子形成雜環；

- R^9 為 C_1-C_6 伸烷基、氧伸烷基、或 C_6-C_{12} 伸芳基二價基團；
- nI 為 1 至 4 之整數；
- r 為 1 至 3 之整數；
- mI 為 1 至 2 之整數且對應 Y 離子之價數；
- p 為使 $mI \times p = 2$ 之係數；
- Y 為具有 m 價之陰離子且可為有機或無機；例如 Y 可選自鹵化物、過氯酸基、硝酸基、四氟硼酸基、六氟磷酸基、草酸基、乙酸基、硬脂酸基、鹵乙酸基、對甲苯磺酸基、酚化物、聯酚化物、氫氧化物；Y 亦可為錯合陰離子，例如 $ZnCl_4^{2-}$ 、 $CdCl_4^{2-}$ 、 $NiBr_4^{2-}$ 、 HgI_3^- ；

C) 具有下式之膦烷，特別是三芳基膦烷：



其中：

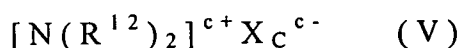
Ar 爲苯基、經取代苯基（例如甲氧基苯基、氯苯基、甲苯基）、萘基；

R^{10} 爲氫、甲基、乙基、丙基、羰烷氧基；

R^{11} 爲羰烷氧基、 C_1-C_8 烷基、氰基、與鹽胺基；

或者 R^{10} 及 R^{11} 與 $P=C$ 鍵之碳原子形成環形基，例如環戊二烯；

D) 具有下式之亞胺鹽：



其中：

R^{12} 爲經雜原子（如 P、S、O、或 N）封端之單價有機基團，使得有機基經該雜原子共價地鍵聯氮原子；

c 爲 X_c 陰離子之價數；

X_c 爲有機或無機陰離子，例如鹵化物、氫氧化物、硫酸基、硫代硫酸基、甲酸基、乙酸基、氰酸基、硫氰酸基、四苯基硼酸基、磷酸基、膦酸基、烷氧化物、酚化物、聯酚化物、或過氧酸基。

其較佳爲使用四級銨鹽或鎘鹽，參見例如歐洲專利第 335,705 號與美國專利第 3,876,654 號；胺基-鎘鹽，參見例如美國專利第 4,259,463 號；膦烷，參見例如美國專利第 3,752,787 號。

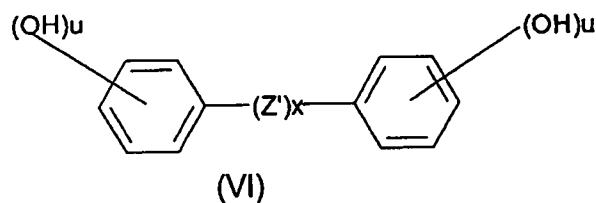
A) 類有機鎘鹽衍生物之實例如下：氯化三苯基苄基鎘、氯化四苯鎘、氯化四丁銨、貳硫酸四丁銨、溴化四丁銨、氯化三丁基烯丙基鎘、氯化三丁基苄基鎘、氯化二丁基二苯基鎘、氯化四丁鎘、氯化三芳鎘。

B)類胺基-磷鹽衍生物之實例為苺基二苯基(二乙胺基)磷與苺基參(二甲胺基)磷鹽。

D)類化合物之實例為氯化 8-苺基-1,8-二偶氮基雙環[5,4,0]-7-十一烯。

亦可使用有機鎘鹽衍生物之混合物。

至於硬化劑，其可使用芳族或脂族多羥基化合物或其衍生物，例如歐洲專利第 335,705 號與美國專利第 4,233,427 號所述。例如可提及二-、三-與四羥基苯、萘、蒽、及下式之聯酚：



其中：

Z'具有以下意義之一：

- 線形或分枝 C_1-C_{13} 脂族、 C_4-C_{13} 環脂族、 C_6-C_{13} 芳族或芳基伸烷基二價基團，其視情況地經至少一個氯或氟原子取代；
- 硫基、氧基、羰基、亞磺醯基、或磺醯基；
- x 為 0 或 1；
- u 為 1 或 2；
- 式 (VI) 化合物之芳環可視情況地具有選自氯、氟或溴； $-CHO$ 、 C_1-C_8 烷氧基、 $-COOR_{10}$ 之其他取代基，其中 R_{10} 為 H 或 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_4-C_{12} 環烷基。

在式(VI)中，Z'爲伸烷基，其可例如伸甲基、伸乙基、氯伸乙基、氟伸乙基、二氟伸乙基、1,3-伸丙基、伸丁基、氯伸丁基、氟伸丁基、三氟伸丁基、2-甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,2-伸丙基、伸戊基、伸己基。在Z'爲亞烷基時，其可爲例如亞乙基、二氯亞乙基、二氟亞乙基、亞丙基、亞異丙基、三氟亞異丙基、六氟亞異丙基、亞丁基、七氯亞丁基、七氟亞丁基、亞戊基、亞己基、1,1-環亞己基。

在Z'爲伸環烷基時。其可爲例如1,4-伸環己基、2-氯-1,4-伸環己基、2-氟-1,4-伸環己基、1,3-伸環己基、伸環戊基、氯伸環戊基、氟伸環戊基、與伸環庚基。此外Z'可爲伸芳基，如間伸苯基、對伸苯基、2-氯-1,4-伸苯基、2-氟-1,4-伸苯基、鄰伸苯基、甲基伸苯基、二甲基伸苯基、三甲基伸苯基、四甲基伸苯基、1,4-伸萘基、3-氟-1,4-伸萘基、5-氯-1,4-伸萘基、1,5-伸萘基、與2,6-伸萘基。

式(VI)之硬化劑中較佳爲六氟亞異丙基貳(4-羥基苯)(已知爲聯酚AF)、4,4'-二羥基二苯基砒、與亞異丙基貳(4-羥基苯)(已知爲聯酚A)。

可作爲硬化劑之其他多羥基化合物爲例如二羥基苯，如兒茶酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚、5-甲基間苯二酚、氫醌、2-甲基氫醌、2,5-二甲基氫醌、2-第三丁基氫醌、1,5-二羥基萘。

其他之多元醇爲主硬化劑爲聯酚之陰離子與鹼金屬之陽離子形成之鹽，例如聯酚AF之二鉀鹽及聯酚AF之單鈉

單鉀鹽。

此外亦可使用加速劑與硬化劑之鹽作為硬化劑，例如聯酚鎘鹽，即其中一或兩個羥基為鎘鹽形式之聯酚鹽。至於聯酚之抗衡離子，其可使用對應以上有機鎘鹽加速劑衍生物成分 b) 之所有陽離子。

其他硬化劑例如敘述於歐洲專利第 335,705 號與美國專利第 4,233,427 號。

除了加速及硬化劑，其可使用加速劑與硬化劑之加成物。特別是使用由聯酚與鎘鹽形成之加成物，較佳為硬化劑：加速劑莫耳比例為 1:1 至 5:1，較佳為 2:1 至 5:1。

該加成物係藉由熔化所示莫耳比例之加速劑與硬化劑的反應產物，或藉由熔化按所示量添加硬化劑之加成物 1:1 而得。

視情況地，在使用加成物時，除了含於加成物者，亦可存在定量之自由加速劑。

視情況地，較佳為在使用加成物時，除了含於加成物者，其可存在定量之自由硬化劑。

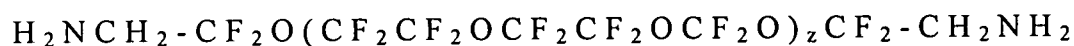
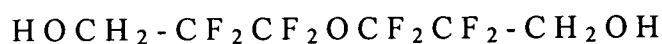
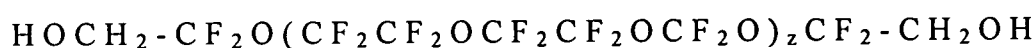
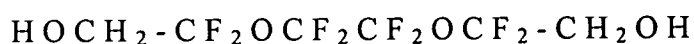
對於加成物之製備，以下之陽離子特佳：1,1-二苯基-1-苄基-N-二乙基膦烷胺、四丁鎘、四丁銨；陰離子中特佳為其中兩個芳環經選自具有 3 至 7 個碳原子之全氟伸烷基的伸烷基鍵聯，而且芳環中之 OH 為對位置之聯酚化合物。

加成物之製備敘述於申請人之歐洲專利第 684,277 號、歐洲專利第 684,276 號的歐洲專利，其在此併入作為參

考。

可作為硬化劑之其他化合物如下：

- 選自以下之二官能基氟醚與氟多醚：



其中 z 為 1 至 15 之整數。

這些化合物敘述於美國專利第 4,810,760 號與美國專利第 4,894,418 號。

亦可使用以上二官能基氟多醚之鹽，其顯示更易併入含氟彈性體之優點。在該鹽中，兩個端基至少之一為金屬（較佳為二價金屬）之醇化物，或者在起始端基為胺基時其為銨鹽。

第一型端基之實例為：

- $\text{-CH}_2\text{OMgOH}$ 、 $\text{-CH}_2\text{OCaOH}$ 、 $\text{-CH}_2\text{OZnOH}$ ；第二型端基為例如 $\text{-CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 。

- 其中一或多個羥基經封端成為酯或碳酸酯之多醇。這些化合物可作為硬化劑。

此類化合物包括其中至少一個羥基經酯或碳酸基取代之多羥基化合物，特別是上述之多酚與二官能基氟多醚。這些化合物敘述於美國專利第 5,728,773 號與美國專利第 5,929,169 號。

- 其中一或多個羥基被以矽烷基醚之形式阻擋或保護之

多醇。這些化合物可作為硬化劑。

該類化合物包括其中至少一個羥基經 $-\text{OSiR}^k_3$ 基取代之多羥基化合物，特別是上述之多酚與二官能基氟多醚，其中 R^k 為具有含氫及/或氟之 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族線形或分枝、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 環脂族或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳族結構之基團。較佳為 4,4'-六氟亞異丙基貳（三甲基矽烷基-二酚）。此類化合物敘述於歐洲專利第 879,851 號。

硬化摻合物亦含：

- i) 一或多種無機酸受體，其選自在離子性硬化氟亞乙烯共聚物中已知者，每 100 份含氟彈性共聚物為 1 至 40 份之量；
- ii) 一或多種鹼性化合物，其選自在離子性硬化氟亞乙烯共聚物中已知者，每 100 份含氟彈性共聚物為 0.5 至 10 份之量。

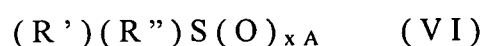
第 ii) 點之鹼性化合物通常選自由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、弱酸之金屬鹽（如 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Na 、與 K 之碳酸鹽、苯甲酸鹽、草酸鹽、與磷酸鹽）、及以上氫氧化物與上述金屬鹽之混合物形成之基；第 i) 型化合物中可提及 MgO 。

所述之摻合成分量係相對 100 phr 之本發明含氟彈性體。然後可對硬化摻合物加入其他之習知添加劑，如增稠劑、顏料、抗氧化劑、安定劑、處理助劑等。

至於處理助劑，其可將脂肪酸之酯與醯胺、長鏈脂族醇、低分子量聚乙烯、硬脂酸、及其無機鹽加入硬化摻合

物。助劑量通常低於 10 phr，較佳為低於 5 phr。

視情況地加入本發明可硬化組成物之其他化合物為經取代氧化二有機硫，例如砒與砒烷。該化合物可增加摻合物硬化速率。該化合物敘述於例如美國專利第 4,287,320 號。經取代氧化二有機硫較佳為含至少一個 S 原子、一或二個僅鍵聯硫原子之氧原子、及兩個藉碳-硫鍵鍵聯硫原子之有機基團 R' 與 R''，其通式為：



其中：

x_A 為 1 或 2；

R' 與 R'' 為相同或不同之含 1 至 20 個以上，最多 30 個碳原子的有機基團；較佳為 1 至 8 個碳原子；R' 與 R'' 一起可形成僅一個烷基，與硫原子形成雜環；R' 與 R'' 係由碳原子之線形、分枝或環形、或芳族鏈形成，R' 與 R'' 可視情況地含雜原子，例如氧，及 / 或取代基，例如鹵化物、烷氧基、亞磺醯基、磺醯基、羧烷氧基、氧基、羥基、硝基、氰基、烷基、芳基。

經取代氧化二有機硫包括氧化二有機硫與二有機砒，而例如敘述於 "Organic Syntheses"，第 I 卷，第 718-725 頁，第 II 卷，第 1709-1715 頁，Rehhold Publishing Co, N.Y., N.Y., 1957。其特佳為二甲砒、伸丁砒與貳（4-氯苯基）砒。其較佳為使用 0.01 至 5 phr 之量的伸丁砒。

硬化摻合物可較佳地含選自以下之惰性填料：碳黑、硫酸鋇、矽石、矽酸鹽、半晶氟聚合物。以上半晶氟聚合

物具有較佳為 5 至 90 奈米，更佳為 10 至 60 奈米之大小。

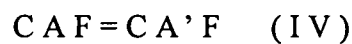
本發明選用成分之半晶（全）氟聚合物係依照以上本發明含氟彈性體之乳液或微乳液聚合法製備。

加速劑之量較佳為 0.05 至 5 phr 之間，硬化劑之量較佳為 0.15 至 4 phr 之間。

酸受體之量包括 1 至 40 phr 之間，鹼性化合物之量為 0 至 20 phr 之間。

式 (a) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 之單體可藉以下方法製備：

I 氟甲酸酯 CF_3OCOF 與元素氟及具有下式之烯烴化合物的液相反應：



得到下式之氟鹵素醚：



其中 A 與 A' 為彼此相同或不同之 H、Cl、Br，其條件為不均為 H；溫度範圍為 -120°C 至 -20°C ，較佳為 -100°C 至 -40°C ，其視情況地在反應條件下為液體及惰性之全鹵化溶液存在下操作，其視情況地氟以惰氣（例如氮或氬）稀釋；

II 在化合物 (V) 之 A 與 A' 均為鹵素時去鹵化，或在 A 與 A' 之一為氫且另一為鹵素時去氫鹵化。

使用之去鹵化或去氫鹵化反應在先行技藝中已知。
 $\text{CF}_3\text{OF}/\text{CO}$ 之莫耳比例為 0.1 至 10 之間，較佳為 0.2 至 5 之間，更佳為 0.5 至 2 之間。用於氟甲酸酯氟化步驟 I 之選用全鹵化溶劑較佳為含氟及/或氬之有機化合物，其視情

況地在鏈中有一或更多個氧原子及/或在其端基處有胺基。

在將全鹵化溶劑全氟化時，其可例如選自全氟烴、全氟醚、全氟多醚、全氟胺、或其混合物。

氟甲酸酯 CF_3OCOF 可藉 CF_3OF (氟氧基全氟甲烷) 與 CO 之氣相熱反應，將反應物進料至維持在 80°C - 250°C ，較佳為 120°C - 230°C ，仍更佳為 150°C - 200°C 範圍之反應器中，而以高轉化率及選擇性製備。

在步驟 I 之反應器中，含 CF_3OCOF 之反應混合物可不必分離混合物成分而直接進料。以此方式造成全部方法特別簡單及有效。如所述， CF_3OF 轉化率及 CF_3OCOF 選擇性高 (參見實例)。

在所述製備 CF_3OCOF 之方法中，將反應溫度增至 80°C - 250°C 之範圍則增加轉化率但實質上維持高選擇性。

另一種製備 CF_3OCOF 之方法為在 0°C - 100°C ，較佳為 20°C - 50°C 範圍之溫度，在紫外線輻射存在下之液相光化學途徑，其將兩種反應物進料至裝有汞高壓 UV 燈 (容納於冷卻石英殼而浸於反應混合物) 之反應器中。申請人已發現此方法具有高選擇性。相較於在氣相中進行之反應，其得到更高之產率。此方法係在於反應條件下為液態之惰性全氟溶劑存在下進行，其較佳為選自全氟烴、全氟醚、全氟三級胺、氟氨烴、或其混合物。

在製備 CF_3OCOF 之方法中，在 CF_3OF 轉化率未定量時，來自反應器之氣流含由反應產物與未轉化反應物一起形成之混合物。 CF_3OF 可藉由使氣流通過含氟化烯烴 (例

如 $\text{CFCl}=\text{CFCl}$) 之冷阱而去除。後者與 CF_3OF 反應形成氟鹵素醚；然後藉分餾分離 CF_3OCOF 且可用於步驟 I。

或者可冷卻來自反應器之氣流而將氟甲酸酯 CF_3OCOF 冷凝，然後分離 CF_3OF 與 CO ，而且將 $\text{CF}_3\text{OF}/\text{CO}$ 比例保持在以上限度而將其再循環至反應器中。

較佳為 CF_3OCOF 係藉由在 80°C 至 250°C 之溫度反應氟氧基全氟甲烷與一氧化碳而製備。

發生反應而製備 CF_3OCOF 之反應器較佳為由玻璃、惰性全氟化塑膠（例如 PTFE、PFA）、金屬合金（例如 AISI 316，較佳為經塗覆）製成。更佳為使用玻璃或全氟化塑膠。

如所述，本發明之含氟彈性體在高溫顯示改良之機械性質（特別是模數、破裂應力與破裂伸長）、彈性性質（如壓縮比所示）及耐熱性之組合，同時在低溫（即使是在 -0°C 及 -25°C ）之改良之以上性質組合。

本發明之硬化含氟彈性體可作為用於 O-環、軸封、燃料管、墊圈之製造物件，特別是在低於 0°C 至 -25°C 之溫度。

【實施方式】

以下實例以非限制性目的描述本發明。

實例

分析方法

聚合物 T_g 之測定

T_g 係依照 ASTM D 3418 標準由 DSC 分析測定。其測定中點及開始 T_g 值。

極性 -COF 端基之測定

在單體聚合結束時，聚合物經 -20°C 冷凍凝聚及室溫連續除霜直到得到其中聚合物沉積於底部之漿液而隔離；然後聚合物經除礦水清洗兩次且在 90°C 爐中乾燥成固定重量（約 12 小時）；-COF 聚合物端基係藉 FT-IR 光譜術，使用 Nicolet® Nexus FT-IR 設備（256 次掃描，解析度 2 公分^{-1} ）對厚 50 至 300 微米之聚合物薄膜於 4000 公分^{-1} 至 400 公分^{-1} 進行初次掃描以得到起初光譜，將薄膜在以氨蒸氣飽和之環境中保持 12 小時，然後在起初 IR 光譜之相同條件下記錄 IR 最終光譜；自起初光譜減去最終光譜而得到「光譜差」，其藉以下方程式標準化：

$$\frac{[\text{光譜差}]}{[\text{薄膜重量(克)/薄膜面積(平方公分)}]}$$

然後測量已與氨蒸氣反應之 -COF 端基的相關光學密度，-COF 端基與此反應物產生可偵測峰；光學密度係使用 M. Pianca 等人之文章 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84（在此併入作為參考），第 73 頁之表 1 報告之 1884 公分^{-1} 處 -COF 端基的莫耳消光係數（等於 $215\text{ 公升}/(\text{莫耳} \times \text{公分})$ ），轉化成毫莫耳/公斤聚合物；實測值以 -COF 端基/公斤聚合物表示殘餘 -COF 端基之濃度；在本發明之含氟彈性體光譜中無法偵測到關於 -COF 端基之帶（ $1,900\text{--}1,830\text{ 公分}^{-1}$ ），方法敏感度限度為 0.05 毫莫耳/公斤 。

壓縮比

壓縮比係對硬化樣本在 -10°C 及 -25°C 經 24 小時之停留

時間 (ASTM D 395/B) 後測定。

TR10 測定

TR10 係依照 ASTM D 1329 標準測定。對於測定使用莫耳組成爲 VDF 78.4% 與 HFP 21.6% 之 VDF/HFP 共聚物作爲參考樣本，其在 -17°C 產生 TR10 值。如下所述製備共聚物。

在裝有以 545 rpm 作業之攪拌器的直立 10 公升反應器中引入 6.5 公升之水。

將反應器加熱至 85°C ，然後在反應器頂部藉具有以下莫耳組成之單體進料單元施加 19 巴 (1.9 MPa) 之相對壓力： $\text{VDF}=53\%$ ， $\text{HFP}=47\%$ 。

將 7.8 克之過硫酸銨 (APS) 與 14.8 克之乙酸乙酯進料至反應器中。在單體轉化率爲 5% 時進料 7.4 克之量的乙酸乙酯，將其餘部份分成 4 次 (各爲 1.85 克) 接著在單體轉化率各爲 24%、43%、62%、與 81% 時加入。

在全部聚合中藉由進料由以下形成之混合物而將壓力維持固定：

$\text{VDF}=78.5$ 莫耳%，

$\text{HFP}=21.5$ 莫耳%。

在 70 分鐘後中止反應。

將乳膠使用電解質劑 (硫酸鋁) 凝聚，清洗及在 80°C 乾燥 24 小時。

其得到 2850 克之聚合物。

聚合物之 ^{19}F NMR 分析按莫耳計具有以下組成物：

78.4%之 VDF 及 21.6%之 HFP。

實例 A

藉在玻璃反應器中之 170°C 熱反應製備 CF₃OCOF

使用內徑為 55.6 毫米及長度為 510 毫米之管形玻璃反應器，其充填 6×6 Rashig 玻璃環（自由內體積為 842 毫升）。藉電阻維持恆溫。

將反應器維持在 170°C 之溫度，將如美國專利第 4,400,872 號所述而合成之氣態 CF₃OF 流動（1.5 公升/小時）同時及 CO 流動（1.5 公升/小時）進料 5 小時。在線上藉氣相層析連續地分析來自反應器之流動。

然後在維持於 -110°C 之阱（含 15 克之 CFCI=CFCI (A 1112)）中將流動冷凝（除了 CO），使得殘餘 CF₃OF 與烯烴反應而產生 CF₃OCFCICF₂Cl。

將所得混合物分餾後得到 33.9 克之純度為 99.8% 的 CF₃OCOF（對進料 CF₃OF 之莫耳產率為 76.5%）；12.3 克之 CF₃OCFCICF₂Cl；3.4 克之 COF₂。

按進料之 CF₃OF 計算，轉化率為 84.5% 及選擇性為 90%。

實例 B

藉在 PTFE 反應器中之 170°C 熱反應製備 CF₃OCOF

使用內徑為 4 毫米及長度為 13.2 米之管形恆溫 PTFE 反應器。

將反應器維持在 170°C 之溫度，進料氣態 CF₃OF 流動（1.5 公升/小時）同時及 CO 流動（2.0 公升/小時）。

來自反應器之流動藉氣相層析分析具有以下之莫耳組成：7.3%之 CF_3OF 、54.2%之 CF_3OCOF 、9.1%之 COF_2 、及29.4%之 CO 。

實例 C

藉在 PTFE 反應器中之 120°C 熱反應製備 CF_3OCOF

將用於實例 B 之相同反應器維持在 120°C 之溫度，將氣態 CF_3OF 流動（1.5 公升/小時）同時及 CO 流動（2.0 公升/小時）進料 6 小時。將來自反應器之流動藉氣相層析分析且具有以下之莫耳組成，除了 CO 過量：86.7%之 CF_3OF 、13.3%之 CF_3OCOF 。

然後在維持於 -110°C 之阱（含 50 克之 A 1112）中將流動冷凝（除了 CO ），使得殘餘 CF_3OF 與烯烴反應。

將所得混合物分餾後得到 6.8 克之純度為 99%的 CF_3OCOF 。

按轉化之 CF_3OF 計算，選擇性為 98%。轉化率為 13.0%。

實例 D

藉在 AISI 316 反應器中之 170°C 熱反應製備 CF_3OCOF

使用內徑為 4 毫米及長度為 11.3 米之管形恆溫 AISI 316 反應器。

將反應器維持在 170°C 之溫度，將氣態 CF_3OF 流動（1.5 公升/小時）同時及 CO 流動（1.5 公升/小時）進料 6 小時。

在維持於 -110°C 之阱（含 30 克之 A 1112）中將來自

反應器之氣流冷凝。

將阱內容物分餾後得到 31.2 克之純度為 99% 的 CF_3OCOF 、31.8 克之氟鹵醚、及 3.7 克之 COF_2 。轉化率為 66.6% 及選擇性為 86.5%。

實例 E

藉光化學反應製備 CF_3OCOF

在裝有攪拌器與 UV 燈 Hanau TQ 150 (功率 150 瓦及光學路徑 1 公分)之 300 毫升圓柱形玻璃反應器中引入 500 克之全氟多醚 Galden® LS-165。然後將 2.0 公升/小時之 CF_3OF 、3.0 公升/小時之 He、及 2.0 公升/小時之 CO 同時進料 5 小時。

在維持於 -110°C 之阱 (含 30 克之 A 1112) 中將來自反應器之氣流冷凝。將冷凝混合物分餾後得到 22.9 克之純度為 99% 的 CF_3OCOF 、41.8 克之氟鹵醚 $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$ 、5.8 克之 COF_2 、5.4 克之碳酸三氟甲酯。

CF_3OF 轉化率為 60.5%。選擇性為 63.6%。

實例 F

藉由反應 CF_3OCOF 與元素氟及式 $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ 之氟烯烴，繼而將氟鹵醚去鹵化而得到式 (a) 單體

將 20 克之 $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ (A 1112)、30 克如實例 A 得到之 CF_3OCOF 轉移至 50 毫升玻璃反應器中。將所形成溶液維持在 -100°C 且以流速為 1 公升/小時之經氮稀釋氟起泡。

反應結束時之質量平衡為 92%。對反應原始產物 (52 克) 之 ^{19}F -NMR 分析顯示氟甲酸酯轉化率為 54%，及產生

氟鹵醚 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ 之選擇性為 93%。藉由在攪拌下加入水而將未反應氟甲酸酯自反應原始產物去除。使其達到 25℃，回收有機相且以 MgSO_4 乾燥。將混合物過濾且蒸餾所得殘渣，及回收 31.8 克在 74℃ 沸騰之部份，其對應純度為 99% 之氟鹵醚。

氟鹵醚去鹵化係使用裝有機械攪拌器、溫度計、滴液漏斗、蒸餾管柱、及 -78℃ 阱之 1 公升燒瓶進行。將 450 毫升之二甲基甲醯胺 (DMF)、62 克之粉末鋅及 8.3 克之 ZnCl_2 引入燒瓶中。使懸浮液之溫度為 80℃，及加入 150 克在先前反應隔離之氟鹵醚。在加入結束時使其反應 1 小時。結束時溫度逐漸增至 120℃ 且仍使其反應 1 小時。結束時使其脫離及自其回收 106 克之純度為 99% 的式 (a) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 單體 (沸點為 23℃)。

實例 1

VDF/TFE/HFP/單體 (a) 之 77/7/12/4 莫耳 % 共聚物

將 3.5 公升之除礦水去除空氣後引入附有作用在 630 rpm 之攪拌器的 5 公升熱壓器中。

將熱壓器內部加熱至 85℃ 且對全部反應維持在此溫度。然後以以下之單體混合物將熱壓器內部加壓至 20 巴 (2.0 MPa)，其莫耳 % 之組成為：VDF 67.4%，TFE 3.4%，HFP 26.0%，式 (a) 單體 3.2%。

然後在熱壓器中引入：

- 4.55 克之過硫酸銨 (APS) 作為引發劑；
- 7.53 毫升之乙酸乙酯；

自聚合開始且單體轉化率每增加 20%則進行化合物加入，總共 5 份，各為 1.51 毫升。

藉由進料混合物（莫耳%）而對全部聚合維持固定在 20 巴 (2.0 MPa) 之壓力：VDF 78.7%，TFE 3.9%，HFP 13.3%，式 (a) 單體 4.1%。

在反應 54 分鐘後（對應 100% 之單體轉化率），將熱壓器冷卻且排放乳膠。

將乳膠以硫酸銨溶液（每公升乳膠為 6 克之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）凝聚，及在空氣循環爐中以 90°C 乾燥 24 小時。

其得到 983 克之聚合物。

結果反應單體量相對進料為 83.4%。

熱溶於丙酮中之聚合物的 ^{19}F -NMR 分析測定聚合物中單體 (a) 之莫耳百分比等於 3.7%，VDF 等於 77.1%，TFE 等於 6.7%，HFP 等於 12.5%。

藉 DSC 測定之 T_g 為 -29.5°C（中點）及 -32.8°C（開始）。

將所得聚合物在輥型開放混合器中與交聯添加劑按表 1 所示之 phr 比例混合。機械性質及壓縮比報告於表 1。

實例 2 比較性

其使用 Solvay Solexis 上市之工業聚合物商標 L636®。

藉熱溶於丙酮中之聚合物的 ^{19}F -NMR 分析，聚合物中單體之莫耳百分比如下：VDF 77.5%，TFE 6.5%，PMVE 4.0%，HFP 12%。

藉 DSC 測定之 T_g 爲 -27.0°C (中點) 及 -31°C (開始)

將所得聚合物在輥型開放混合器中與交聯添加劑按表 1 所示之 phr 比例混合。機械性質及壓縮比報告於表 1。

實例 3

VDF/TFE/HFP/PMVE/單體 (a) 之 67/7/11/5/10 莫耳 % 共聚物

在附有作用在 630 rpm 之攪拌器的 5 公升熱壓器中去除空氣後引入 3.5 公升之除礦水。

將熱壓器內部加熱至 85°C 且對全部反應維持在此溫度。然後以以下之單體混合物將熱壓器內部加壓至 20 巴 (2.0 MPa)，其莫耳 % 之組成爲：VDF 52.5%，TFE 4.0%，HFP 29.8%，PMVE 6.6%，式 (a) 單體 7.2%。

然後在熱壓器中引入：

- 4.55 克之過硫酸銨 (APS) 作爲引發劑；
- 7.53 毫升之乙酸乙酯；

自聚合開始且單體轉化率每增加 20% 進行化合物加入，總共 5 份，各爲 1.51 毫升。

藉由進料混合物 (莫耳 %) 而使 20 巴 (2.0 MPa) 之壓力對全部聚合維持固定：VDF 64.3%，TFE 7.2%，HFP 13.2%，PMVE 5.2%，式 (a) 單體 10%。

在反應 53 分鐘後 (對應 100% 之單體轉化率)，將熱壓器冷卻且排放乳膠。

將乳膠以硫酸銨溶液 (每公升乳膠爲 6 克之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 凝聚，及在空氣循環爐中以 90°C 乾燥 24 小時。

其得到 992 克之聚合物。

結果反應單體量相對進料為 95.1%。

熱溶於丙酮中之聚合物的 ^{19}F -NMR 分析測定聚合物中單體 (a) 之莫耳百分比等於 10.1%，VDF 等於 66.6%，TFE 等於 7.4%，HFP 等於 10.7%，PMVE 等於 5.2%。

藉 DSC 測定之 T_g 為 -31.9°C (中點) 及 -34.7°C (開始)。

將所得聚合物在輥型開放混合器中與交聯添加劑按表 2 所示之 phr 比例混合。機械性質及壓縮比報告於表 2。

實例 4

VDF/TFE/HFP/PMVE/單體 (a) 之 68/9/12/5/6 莫耳 % 共聚物

在附有作用在 630 rpm 之攪拌器的 5 公升熱壓器中去除空氣後引入 3.5 公升之除礦水。

將熱壓器內部加熱至 85°C 且對全部反應維持在此溫度。然後以以下之單體混合物將熱壓器內部加壓至 20 巴 (2.0 MPa)，其莫耳 % 之組成為：VDF 44.8%，TFE 3.3%，HFP 28.3%，PMVE 15.2%，式 (a) 單體 8.4%。

然後在熱壓器中引入：

- 4.55 克之過硫酸銨 (APS) 作為引發劑；
- 7.53 毫升之乙酸乙酯；

自聚合開始且單體轉化率每增加 20% 進行化合物加入，總共 5 份，各為 1.51 毫升。

藉由進料混合物 (莫耳 %) 而使 20 巴 (2.0 MPa) 之壓力對全部聚合維持固定：VDF 67.0%，TFE 7.6%，HFP 14.8%

， PMVE 5.4%， 式 (a) 單體 5.2%。

在反應 55 分鐘後（對應 100%之單體轉化率），將熱壓器冷卻且排放乳膠。

將乳膠以硫酸銨溶液（每公升乳膠為 6 克之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）凝聚，及在空氣循環爐中以 90℃ 乾燥 24 小時。

其得到 987 克之聚合物。

結果反應單體量相對進料為 87.0%。

熱溶於丙酮中之聚合物的 ^{19}F -NMR 分析測定聚合物中單體 (a) 之莫耳百分比等於 5.9%，VDF 等於 67.8%，TFE 等於 8.8%，HFP 等於 12.2%，PMVE 等於 5.3%。

藉 DSC 測定之 T_g 為 -27.7℃（中點）及 -30.5℃（開始）。

將所得聚合物在輥型開放混合器中與交聯添加劑按表 2 所示之 phr 比例混合。機械性質及壓縮比報告於表 2。

實例 5

VDF/TFE/HFP/PMVE/單體 (a) 之 70/9/13/5/3 莫耳 % 共聚物

在附有作用在 630 rpm 之攪拌器的 5 公升熱壓器中去除空氣後引入 3.5 公升之除礦水。

將熱壓器內部加熱至 85℃ 且對全部反應維持在此溫度。然後以以下之單體混合物將熱壓器內部加壓至 20 巴 (2.0 MPa)，其莫耳 % 之組成為：VDF 50.0%，TFE 4.3%，HFP 36.8%，PMVE 6.3%，式 (a) 單體 2.6%。

然後在熱壓器中引入：

- 4.55 克之過硫酸銨 (APS) 作為引發劑；

- 7.53 毫升之乙酸乙酯；

自聚合開始且單體轉化率每增加 20% 進行化合物加入，
總共 5 份，各為 1.51 毫升。

藉由進料混合物（莫耳%）而使 20 巴 (2.0 MPa) 之壓力
對全部聚合維持固定：VDF 69.1%，TFE 8.2%，HFP 15.1%
，PMVE 5.5%，式 (a) 單體 2.1%。

在反應 54 分鐘後（對應 100% 之單體轉化率），將熱
壓器冷卻且排放乳膠。

將乳膠以硫酸銨溶液（每公升乳膠為 6 克之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
）凝聚，及在空氣循環爐中以 90°C 乾燥 24 小時。

其得到 976 克之聚合物。

結果反應單體量相對進料為 89.7%。

熱溶於丙酮中之聚合物的 ^{19}F -NMR 分析測定聚合物中
單體 (a) 之莫耳百分比等於 2.7%，VDF 等於 69.6%，TFE 等
於 9.0%，HFP 等於 13.5%，PMVE 等於 5.2%。

藉 DSC 測定之 T_g 為 -25.0°C（中點）及 -27.6°C（開始
）。

將所得聚合物在輥型開放混合器中與交聯添加劑按表
2 所示之 phr 比例混合。機械性質及壓縮比報告於表 2。在
表中，FORXA51® 為重量比例為 5/1 之聯酚 AF/1,1-二苯基
-1-苄基-N-二苯基膦胺加成物的市售名稱

表之評述

由表 1 及 2 推論，本發明之聚合物在 -10°C 及 -25°C 之
溫度的壓縮比值較比較例低。此外本發明之聚合物在 200

℃ 具有良好之機械性質及壓縮比之值。

表 1

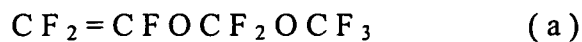
實例		1	2 比較性
聚合物實例 1		100	
聚合物實例 2 比較性	phr		100
XA51	"	2.5	2.5
MgO	"	3	3
Ca(OH) ₂	"	6	6
MT N990	"	30	30
硬化後(p.c.)之機械性質			
250℃×24 h			
M100	Mpa	5.8	5.4
CR	Mpa	15.3	15.2
AR	%	183	196
硬度	Sh.A	68	71
壓縮比 O-R 200℃×70h (%)	%	18	18
壓縮比 O-R -10℃×24h (%)	%	33	67
壓縮比 O-R -25℃×24h (%)	%	56	98
TR 10℃		-26	-21

表 2

實例		3	4	5
聚合物		100	100	100
XA51	phr	2.5	2.5	2.5
MgO	"	3	3	3
Ca(OH) ₂	"	6	6	6
MT N990	"	30	30	30
硬化後(p.c.)之機械性質				
250℃×24 h				
M100	Mpa	5.5	5.1	6.8
CR	Mpa	15.6	17.0	19.1
AR	%	195	231	210
硬度	Sh.A	68	68	70
壓縮比 O-R 200℃×70h (%)	%	21	21	21
壓縮比 O-R -10℃×24h (%)	%	29	32	45
壓縮比 O-R -25℃×24h (%)	%	50	52	74

十、申請專利範圍：

1. 一種離子性硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其在 -10°C 經24小時後(ASTM D 395/B)具有低於60%及在 -25°C 為低於90%之壓縮比，包括高於10莫耳%之量的六氟丙烯(HFP)及下式之乙烯醚：



而且-COF端基($1,900\text{-}1,830\text{ 公分}^{-1}$ 之帶)之量低於以下方法之敏感度限度；在單體聚合結束時，聚合物經冷凍凝聚及連續除霜而隔離；然後聚合物經除礦水清洗兩次且在爐中乾燥成固定重量；-COF聚合物端基係藉FT-IR光譜術對厚50至300微米之聚合物薄膜於 4000 公分^{-1} 至 400 公分^{-1} 間進行初次掃描以得到初始光譜，將薄膜在以氨蒸氣飽和之環境中保持12小時，然後在初始IR光譜之相同條件下記錄IR最終光譜；自初始光譜減去最終光譜而得到「光譜差」，其藉以下方程式標準化：

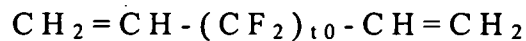
$$\frac{[\text{光譜差}]}{[\text{薄膜重量(克)}/\text{薄膜面積(平方公分)}]};$$

然後測量已與氨蒸氣反應之-COF端基的相關光學密度，而且使用M. Pianca等人之文章“End groups in fluoropolymers”, J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84(在此併入作為參考)，第73頁之表1報告之消光係數，轉化成毫莫耳/公斤聚合物而測定；實測值以-COF端基/公斤聚合物表示殘餘-COF端基之濃度；在本發明之含氟彈性體光譜中無法偵測至關於-COF端基之帶($1,900\text{-}1,830\text{ 公分}^{-1}$)，方法敏感度限度為0.05毫莫耳

/公斤。

2. 如申請專利範圍第 1 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其包括 0.01 至 5 莫耳%之衍生自氟化貳烯烴的單元。

3. 如申請專利範圍第 2 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中所使用之貳烯烴具有下式：



其中 $t0$ 為 6 至 10 之整數。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其與半晶(全)氟聚合物混合；含氟彈性體之量相對含氟彈性體+半晶(全)氟聚合物混合物之總乾重以重量百分比表示為 0 至 70 重量%。

5. 如申請專利範圍第 4 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中半晶(全)氟聚合物係由四氟乙烯(TFE)同元聚合物、或具有 0.01 至 10 莫耳%之量的一或多種含至少一個乙烯型不飽和單體之 TFE 共聚物形成。

6. 如申請專利範圍第 5 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中具乙烯不飽和之共單體為氫化型及氟化型。

7. 如申請專利範圍第 6 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中氫化型共單體為乙烯、丙烯、丙烯酸單體、苯乙烯單體。

8. 如申請專利範圍第 6 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中氟化型共單體選自以下：

- C_3 - C_8 全氟烯烴；

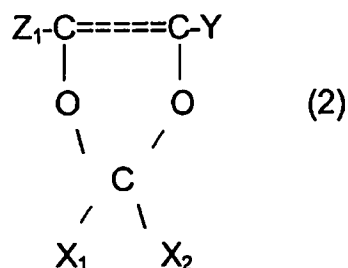
- C_2-C_8 氫化氟烯烴； $CH_2=CH-R_f$ 全氟烷基乙烯，其中 R_f 為 C_1-C_6 全氟烷基；
- C_2-C_8 氟及 / 或 溴及 / 或 碘 氟烯烴；
- $CF_2=CFOR_f$ (全) 氟烷基乙烯醚 (PAVE)，其中 R_f 為 C_1-C_6 (全) 氟烷基；
- $CF_2=CFOX$ (全) 氟烷基乙烯醚，其中 X 為：具有一或多個醚基之 C_1-C_{12} 烷基、或 C_1-C_{12} 氧烷基、或 C_1-C_{12} (全) 氟氧烷基； 氟 -1,3-二噁唑。

9. 如申請專利範圍第 8 項之硬化氟亞乙烯 (VDF) 含氟彈性體，其中共單體為 PAVE 與 氟 -1,3-二噁唑。

10. 如申請專利範圍第 1 項之硬化氟亞乙烯 (VDF) 含氟彈性體，其混合可得自 -COF 端基量高於 0.05 毫莫耳 / 公斤之聚合物的含氟彈性體，-COF 端基量低於 0.05 毫莫耳 / 公斤之含氟彈性體之量相對混合物中含氟彈性體之總重量為至少 5-10 重量 %。

11. 如申請專利範圍第 10 項之硬化氟亞乙烯 (VDF) 含氟彈性體，其中 -COF 端基量高於 0.05 毫莫耳 / 公斤之含氟彈性聚合物包括以下之共單體：

- (全) 氟 -1,3-二噁唑，其具有下式：



其中

$Y = F$ 、 OR_{f1} ， R_{f1} 為 C_1-C_5 全氟烷基；

X_1 與 X_2 為彼此相同或不同，選自 F 與 CF_3 ；

Z_1 選自 F、H、Cl；

- 式 $CF_2=CFOR_f$ 之全氟烷基乙烯醚，其中 R_f 為 C_3 全氟烷基；

- $CF_2=CFOX_a$ 全氟氧烷基乙烯醚，其中 X_a 為具有一或多個醚基之 C_3 - C_{12} 全氟氧烷基；

- 通式 $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ 之氟乙烯醚 (MOVE)，其中 R_{A1} 為線形或分枝 C_2 - C_6 (全)氟烷基、或環形 C_5 - C_6 基、或在可行時為含一至三個氧原子之線形或分枝 C_2 - C_6 (全)氟氧烷基；在 R_{A1} 為以上定義之氟烷基或氟氧烷基時，其可含 1 至 2 個選自以下之相同或不同原子：H、Cl、Br、I； $X_{A1}=F$ 、H。

12. 如申請專利範圍第 1 項之硬化氟亞乙烯 (VDF) 含氟彈性體，其包括以下單體（莫耳%）：

40 至 90% 之 VDF；

2 至 20% 之式 (a) 單體；

10 至 30% 之 HFP；

單體之莫耳百分比的和為 100%。

13. 如申請專利範圍第 12 項之硬化氟亞乙烯 (VDF) 含氟彈性體，其中具有乙烯不飽和之共單體選自以下：

- C_2 - C_8 全氟烯烴；

- 式 $CF_2=CFOR_f$ 之全氟烷基乙烯醚，其中 R_f 為 C_1 - C_2 全氟烷基。

14. 如申請專利範圍第 13 項之硬化氟亞乙烯 (VDF) 含氟彈性

體，其中具有乙烯不飽和之共單體為四氟乙烯(TFE)及/或全氟甲基乙烯醚(PMVE)。

15. 如申請專利範圍第 12 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其具有以下組成物(莫耳%)，單體莫耳百分比和為 100%：

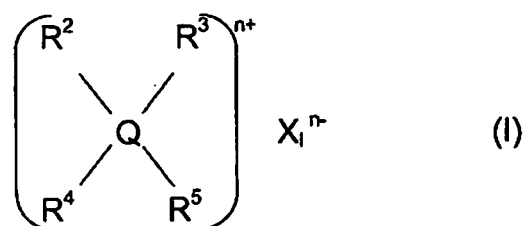
- 40 至 90% 之 VDF；
- 2 至 20% 之式(a)單體；
- 10 至 30% 之 HFP。

16. 如申請專利範圍第 1 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中離子性硬化係使用選自有機鎢鹽衍生物之加速劑、及硬化劑進行。

17. 如申請專利範圍第 16 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中有機鎢鹽衍生物含至少一個雜原子鍵聯至有機或無機基。

18. 如申請專利範圍第 17 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中有機鎢鹽衍生物選自以下種類：

A) 具有以下通式之化合物：



其中：

Q 代表以下之元素：氮、磷、砷、銻、硫；

X_1 為有機或無機陰離子；

n 為 X_1 離子之價數；

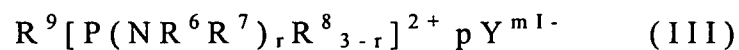
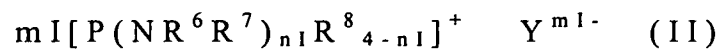
R^2 、 R^3 、 R^4 、與 R^5 彼此獨立地代表以下之基團：

- C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基、 C_1 - C_{20} 烯基、或其組合；
- 鹵素；
- 或氰基、 $-OR_B$ 與 $COOR_B$ ，其中 R_B 為具有以上基團之烷基、芳基、芳烷基、或烯基；

其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、與 R^5 基中之兩個基團可與雜原子 Q 形成環形結構；

在 Q 為硫原子時，基團 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 中有一個不存在；

B) 具有以下通式之胺基-磷鹽衍生物：



其中：

R^6 、 R^7 與 R^8 為相同或不同，代表以下之基團：

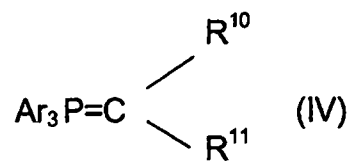
- C_1 - C_{18} 烷基、 C_4 - C_7 環烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或芳烷基；
- 氧烷基或聚（氧烷基），其中烷基如上且聚氧烷基具有一個自由或醚化終端 OH 官能基；

其中 R^6 及 R^7 可與氮原子形成雜環；

- R^9 為 C_1 - C_6 伸烷基、氧伸烷基、或 C_6 - C_{12} 伸芳基二價基團；
- nI 為 1 至 4 之整數；
- r 為 1 至 3 之整數；

- mI 為 1 至 2 之整數且代表 Y 離子之價數；
- p 為使 $mI \times p = 2$ 之係數；
- Y 為具有 m 價之陰離子且可為有機或無機； Y 亦可為錯合陰離子；

C) 具有下式之膦烷：



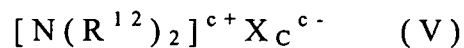
其中：

Ar 為苯基、經取代苯基；

R^{10} 為氫、甲基、乙基、丙基、羧烷氧基； R^{11} 為羧烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、氰基、與鹽胺基；

或 R^{10} 及 R^{11} 與 $\text{P}=\text{C}$ 鍵之碳原子形成環形基；

D) 具有下式之亞胺鹽：



其中：

R^{12} 為末端為雜原子之單價有機基團，使得有機基團經該雜原子共價地鍵聯氮原子；

c 為 X_c 陰離子之價數；

X_c 為有機或無機陰離子。

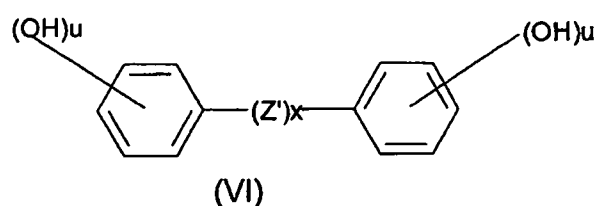
19. 如申請專利範圍第 18 項之硬化氟亞乙烯 (VDF) 含氟彈性體，其中 A) 類有機鎘鹽衍生物選自：氯化三苯基苄基鎘、氯化四苯鎘、氯化四丁鎘、貳硫酸四丁鎘、溴化四丁鎘、氯化三丁基烯丙基鎘、氯化三丁基苄基鎘、氯化二丁基二苯基鎘、氯化四丁鎘、氯化三芳鎘；

B)類胺基-磷鹽衍生物選自苺基二苯基(二乙胺基)磷與苺基參(二甲胺基)磷鹽；

D)類化合物氯化 8-苺基-1,8-二偶氮基雙環[5,4,0]-7-十一烯。

20.如申請專利範圍第 16 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中硬化劑為芳族或脂族多羥基化合物或其衍生物。

21.如申請專利範圍第 20 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中硬化劑選自：二-、三-與四羥基苯、萘、蒽、及下式之聯酚：



其中：

Z'代表以下意義之一種基團：

- 線形或分枝 C₁-C₁₃ 脂族、C₄-C₁₃ 環脂族、C₆-C₁₃ 芳族或芳基伸烷基二價基團；
- 硫基、氧基、羰基、亞磺醯基、或磺醯基；
- x 為 0 或 1；
- u 為 1 或 2；
- 式(VI)化合物之芳環可具有選自氯、氟或溴；-CHO、C₁-C₈ 烷氧基、-COOR₁₀ 之其他取代基，其中 R₁₀ 為 H 或 C₁-C₈ 烷基、C₆-C₁₄ 芳基、C₄-C₁₂ 環烷基。

22.如申請專利範圍第 21 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性

體，其中式(VI)之硬化劑為六氟亞異丙基貳(4-羥基苯)、4,4'-二羥基二苯基砒與亞異丙基貳(4-羥基苯)。

23.如申請專利範圍第16項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中除了加速劑及硬化劑，其可使用加速劑與硬化劑之加成物。

24.如申請專利範圍第23項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中加成物為由聯酚與鎘鹽形成之加成物，硬化劑：加速劑莫耳比例為1:1至5:1。

25.如申請專利範圍第23項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中除了含於加成物者，亦可存在定量之自由加速劑；及/或除了含於加成物者，其可存在定量之自由硬化劑。

26.如申請專利範圍第23項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中加成物中之陽離子如下：1,1-二苯基-1-苄基-N-二乙基膦烷胺、四丁鎘、四丁銨；陰離子為其中兩個芳環經選自具有3至7個碳原子之全氟伸烷基的伸烷基鍵聯，而且芳環中之OH為對位置之聯酚化合物。

27.如申請專利範圍第1項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中硬化摻合物含：

- i) 一或多種無機酸受體，其選自在離子性硬化氟亞乙烯共聚物中已知者，每100份含氟彈性共聚物為1至40份之量；
- ii) 一或多種鹼性化合物，其選自在離子性硬化氟亞乙烯共聚物中已知者，每100份含氟彈性共聚物為0.5至

10 份之量。

28. 如申請專利範圍第 27 項之硬化氟亞乙烯(VDF)含氟彈性體，其中鹼性化合物 ii) 選自 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、弱酸之金屬鹽、及該氫氧化物與該金屬鹽之混合物；第 i) 型化合物中使用 MgO 。