



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101374872 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200780003575. 7

(22) 申请日 2007. 01. 15

(30) 优先权数据

MI2006A000138 2006. 01. 27 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/050352 2007. 01. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/085545 EN 2007. 08. 02

(73) 专利权人 索尔维索莱克西斯公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 M·艾巴诺 M·斯坦加

F·特里厄尔兹

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 范赤

(51) Int. Cl.

C08F 214/18(2006. 01)

C08F 214/22(2006. 01)

C08L 27/12(2006. 01)

C08L 27/16(2006. 01)

C08L 27/18(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20050245691 A1, 2005. 11. 03, 说明书 [0002], [0003], [0006]–[0077], [0079]–[0089], [0094]–[0099], [0115]–[0125] 段、表 1–5.

JP 特开 2004–219579 A, 2004. 08. 05, 实施例 16、表 4.

JP 特开 2004–163927 A, 2004. 06. 10, 实施例 14、表 4.

同上.

US 20030088040 A1, 2003. 05. 08, 说明书 [0104], [0025]–[0068], [0078]–[0086], [0096]–[0111], [0164] 段.

US 20030004273 A1, 2003. 01. 02, 说明书 [0004]–[0006], [0017]–[0024], [0027], [0029]–[0038], [0040]–[0054] 段.

审查员 张成龙

权利要求书 4 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

含氟弹性体

(57) 摘要

VDF 基可固化的含氟弹性体, 其具有 -10°C 到 -35°C 的玻璃化转变温度, 并包含 :A) VDF ;B) 下式的单体 : $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ (a) ;C) 一种或多种共聚单体, 其选自 :四氟乙烯 (TFE), 全氟甲基乙烯基醚 (PMVE), 全氟丙烯 (HFP), 并且在所述的聚合物中的 $-\text{COF}$ 端基的量低于本申请中所述的使用 FT-IR 光谱法的方法的灵敏限度。

1. VDF 可固化的含氟弹性体,其具有 -10°C 到 -35°C 的玻璃化转变温度,并且其包含:

A) VDF;

B) 下式的单体:

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ (a);

C) 一种或多种共聚单体,其选自:四氟乙烯 TFE、全氟甲基乙烯基醚 PMVE、全氟丙烯 HFP;

并且所述的 $-\text{COF}$ 聚合物端基的量在 $1900\text{--}1830\text{cm}^{-1}$ 频带中低于下面的方法的灵敏度:在所述单体的聚合终止时,通过冷冻凝结来分离聚合物并随后解冻;然后用软化水清洗该聚合物两次并在炉子中干燥直到恒重; $-\text{COF}$ 聚合物端基通过 FT-IR 光谱法在具有 $50\text{--}300$ 微米厚度的聚合物膜上来测定,通过 $4000\text{cm}^{-1}\text{--}400\text{cm}^{-1}$ 的初始扫描来获得初始光谱,将所述的膜在用氨蒸汽饱和环境下保持 12 小时,然后在与初始 IR 光谱相同的条件下记录 IR 最终光谱;通过初始光谱减去最终光谱来获得“差异光谱”,其通过下面的等式来归一化:

“差异光谱”

[膜重量(g)/膜面积(cm^2)] ;

然后测量与 $-\text{COF}$ 端基相关的光密度,该 $-\text{COF}$ 端基已经与氨蒸汽发生了反应,并使用 M. Pianca 等人的文章“End groups in fluoropolymers”, J. Fluorine Chem. 95(1999), 71-84 的第 73 页的表 1 中报道的消光系数将光密度转化为毫摩尔 /kg 聚合物,其在此引入作为参考;该得出的值表示了残留的 $-\text{COF}$ 端基以端基 $-\text{COF}$ 毫摩尔 / 聚合物 Kg 的浓度:在含氟弹性体光谱中,没有测出与 $-\text{COF}$ 端基相关的频带 $1900\text{--}1830\text{cm}^{-1}$,该方法的灵敏度是 0.05 毫摩尔 /Kg。

2. 根据权利要求 1 的可固化的含氟弹性体,其包含下面的单体,摩尔%:

A) 10-80% 的 VDF;

B) 1-65%;

C) 1-60% 的一种或多种这个种类的单体;

所述的单体总和是 100%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的可固化的含氟弹性体,其具有下面的组成,摩尔%:

-A) VDF: 15-70%;

B) 3-60%;

C) TFE 5-40%;

HFP 0-25%;

PMVE 0-30%;

-A) VDF: 15-70%;

B) 3-60%;

C) TFE 0-40%;

HFP 3-25%;

PMVE 0-30%;

-A) VDF: 15-70%;

B) 3-60% ;
C) TFE 0-40% ;
HFP 0-25% ;
PMVE 5-30% ;
-A) VDF :15-70% ;

B) 3-60% ;
C) TFE 5-40% ;

和

HFP 3-25% ;

以及

PMVE 5-30% ;
-A) VDF :15-70% ;

B) 3-60% ;
C) TFE 5-40% ;

和

HFP 3-25% ;

以及

PMVE 0-30% ;
-A) VDF :15-70% ;

B) 3-60% ;
C) TFE 5-40% ;

和

HFP 0-25% ;

以及

PMVE 5-30% ;或
-A) VDF :15-70% ;

B) 3-60% ;
C) TFE 0-40% ;

和

HFP 3-25% ;

以及

PMVE 5-30% 。

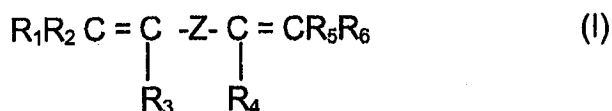
4. 根据权利要求 3 的可固化的含氟弹性体,其包含,摩尔% :

-O1 0-30%,其中 O1 是 1-5 个碳原子的氢化烯烃,直链的或者异构体 ;

和 / 或

- 双烯烃,其定义如下,该双烯烃的量为形成含氟弹性体基本结构的单体单元的 0.01-1.0 摩尔% ;所述单体总和为 100% 。

5. 根据权利要求 4 的可固化的含氟弹性体,其中所述的双烯烃具有通式 :



其中：

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 彼此相同或不同，是 H 或者 C_1 - C_5 烷基；

Z 是 C_1 - C_{18} 直链的或者支化的亚烷基或者环亚烷基基团，任选的含有氧原子。

6. 根据权利要求 5 的可固化的含氟弹性体，其中在式 (I) 中，当 Z 是氟聚氧化烯基团时，它包含选自下面的单元：

- (i) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$,
- (ii) $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$,
- (iii) $-\text{CFX}_1\text{O}-$ 其中 $\text{X}_1 = \text{F}$ 、 CF_3 ,
- (iv) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$,
- (v) $-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,
- (vi) $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 。

7. 根据权利要求 5 的可固化的含氟弹性体，其中在式 (I) 中，Z 是 C_4 - C_{12} 全氟亚烷基基团，和 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 是 H。

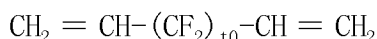
8. 根据权利要求 6 的可固化的含氟弹性体，其中 Z 具有式：



其中 Q 是 C_1 - C_{10} 亚烷基或者氧化烯基团；p 是 0 或者 1；m 和 n 是使得 m/n 比例为 0.2-5 的数，n 不是零，并且所述的氟聚氧化烯基团的数均分子量是 500-10000。

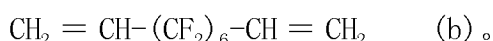
9. 根据权利要求 8 的可固化的含氟弹性体，其中 Q 选自： $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ ，s 是 1-3 的整数。

10. 根据权利要求 4 或 5 的可固化的含氟弹性体，其中所述的双烯烃具有式：



其中 $t0$ 是 6-10 的整数。

11. 根据权利要求 4 或 5 的可固化的含氟弹性体，其中所述的双烯烃具有式：



12. 根据权利要求 1 或 2 的可固化的含氟弹性体，其含有碘和 / 或溴。

13. 根据权利要求 12 的可固化的含氟弹性体，其中碘和 / 或溴原子处于链中和 / 或端部。

14. 根据权利要求 1 或 2 的可固化的含氟弹性体，其在含氟弹性体 + 半结晶氟聚合物的混合物中包含半结晶氟聚合物，该半结晶氟聚合物具有相对于含氟弹性体 + 半结晶氟聚合物的混合物的总干重量的 0-70 重量%的重量百分比含量。

15. 根据权利要求 14 的可固化的含氟弹性体，其中半结晶氟聚合物是由四氟乙烯 TFE 均聚物，或者 TFE 和 0.01-10 摩尔%的一种或多种单体形成的共聚物，所述的单体含有至少一种乙烯型不饱和度，所述的具有乙烯型不饱和的共聚单体是氢化型的和氟化型的。

16. 根据权利要求 15 的可固化的含氟弹性体，其中所述的氢化的共聚单体选自乙烯、丙烯、丙烯酸单体、苯乙烯单体。

17. 根据权利要求 15 的可固化的含氟弹性体，其中所述的氟化共聚单体选自如下：

$-\text{C}_3$ - C_8 全氟烯烃；

- C₂-C₈ 氢化的氟代烯烃 ;CH₂ = CH-R_f 全氟烷基乙烯, 其中 R_f 是 C₁-C₆ 全氟烷基 ;
- C₂-C₈ 氯代 - 和 / 或溴代 - 和 / 或碘代 - 氟烯烃 ;
- CF₂ = CFOR_f 氟烷基乙烯基醚 PAVE, 其中 R_f 是 C₁-C₆ 氟烷基 ;
- CF₂ = CFOX 氟 - 氧烷基乙烯基醚, 其中 X 是 :C₁-C₁₂ 烷基, 或者 C₁-C₁₂ 氧烷基, 或者具有一个或多个醚基团的 C₁-C₁₂ 氟 - 氧烷基 ;
- 氟间二氧杂环戊烯。

18. 根据权利要求 15 的可固化的含氟弹性体, 其中所述的共聚单体是 PAVE 和氟间二氧杂环戊烯。

19. 固化的含氟弹性体, 其可以通过固化权利要求 1-18 任一项的含氟弹性体来获得。

20. 制品, 其通过固化权利要求 1-18 任一项的含氟弹性体来获得。

含氟弹性体

[0001] 本发明涉及 VDF 含氟弹性体,其具有 -10°C 到 -35°C ,优选 -20°C 到 -34°C ,还更优选 -25°C 到 -34°C 玻璃化转变温度,并且在宽的温度范围(高温和低温)中表现出共同提高的耐化学性、机械性能和压缩变定。

[0002] 更明确地,本发明涉及含氟弹性体,其基本不含 $-\text{COF}$ 聚合物端基,这些端基通过下文所示的方法是不可测出的。本发明的含氟弹性体可以通过一种具有提高的生产率的聚合方法来获得。

[0003] 公知的是含氟弹性体是在汽车、航空、石油、石化和电子工业中特别有用的聚合物,这得益于它们的耐热和耐化学性能、良好的机械性能和压缩变定。但是需要的是这些聚合物表现出上述性能的共同提高,尤其是在宽的温度范围(高温和低温二者)中高的耐化学性能和提高的弹性行为。

[0004] 多种含氟弹性体是现有技术中已知的,但是通常未报道 $-\text{COF}$ 聚合物端基值。本申请人已经出乎意料和令人惊讶的发现当聚合物具有 $-\text{COF}$ 端基时,含氟弹性体不表现出高的机械性能和弹性。

[0005] 已经报道了多种现有技术中的含氟弹性体的玻璃化转变温度(T_g)。但是在现有技术中,不能获得低 T_g 、改进的耐化学性、含氟弹性体中不存在 $-\text{COF}$ 端基、和在高温和低温的机械性能和弹性的组合。

[0006] 美国专利 3132123 描述了全氟烷基乙烯基醚和其与 TFE 相应的均聚物和共聚物的制备。均聚物是在极端的试验条件下,通过使用 4000-18000 大气压的聚合压力来获得的。所述的乙烯基醚的通式如下:

[0007] $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_F^0$

[0008] 其中 R_F^0 是 1-5 个碳原子的全氟烷基基团。该申请人进行的测试表明所述的均聚物 T_g 不是很低并达到了 -6°C 。

[0009] 美国专利 3450684 涉及下式的乙烯基醚:

[0010] $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2\text{CFX}^0)_n' \text{CF}_2\text{CF}_2\text{X}^0$

[0011] 其中 $\text{X}^0 = \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{H}$, 并且 n' 可以是 1-20。

[0012] 还报道了通过 UV 聚合来获得均聚物。示例性的共聚物的特征并非低温时它们的机械性能和弹性。

[0013] 美国专利 3635926 涉及全氟乙烯基醚和 TFE 的乳液共聚,其表明 $-\text{COF}$ 酰基氟端基的存在使得聚合物不稳定。同样的现象也已经在美国专利 3085083 的溶剂中的全氟乙烯基醚的聚合体系中报道过。

[0014] 美国专利 3817960 涉及下式的全氟乙烯基醚的制备和聚合:

[0015] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n'' \text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$

[0016] 其中 n'' 可以是 1-5。该乙烯基醚合成是复杂的。没有报道上述性能的代表数据。

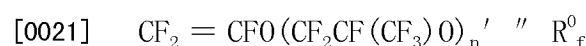
[0017] 美国专利 4487903 涉及使用下式的全氟乙烯基醚来制备含氟弹性体共聚物:

[0018] $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY}^0)_n^0 \text{OX}^2$

[0019] 其中 n^0 是 1-4; $\text{Y}^0 = \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{H}$; X^2 可以是 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 全氟烷基基团, $\text{C}_1\text{-C}_3$ ω -氢全氟

烷基基团, C_1-C_3 ω -氯全氟烷基基团。所述的聚合物具有 15-50 摩尔%含量的氟乙烯基醚单元。这些乙烯基醚赋予了共聚物在低温时具有比上述的 PVE (全氟丙基乙烯基醚) 和 MVE 类型的全氟乙烯基醚的那些共聚物更好的性能。该专利中公开了为了具有良好的低温性能, 需要在邻近双键的侧链中具有至少两个醚键。此外在该专利中, 由于 n^0 值大于 4, 因此难以净化所述的单体并且削弱了降低聚合物 T_g 的效果。此外, 所述的乙烯基醚的反应性非常低, 难以获得具有高分子量的聚合物, 而高分子量的聚合物能够赋予所示的应用良好的弹性。作为示例给出的是一种 T_g 为 -32°C 的 TFE/全氟乙烯基醚共聚物 ($n^0 = 2, 31/69$ 重量%)。但是该聚合物是通过非常长的反应时间 (96 小时聚合) 来获得的。同样在该情况中没有给出固化的弹性体的表征数据。

[0020] EP130052 描述了全氟乙烯基聚醚 (PVPE) 聚合, 其赋予无定形的全氟聚合物以 -15 到 -100°C 的 T_g 。在该专利中, 描述了 TFE 和 MVE 与下式的乙烯基醚 (PVPE) 的共聚物和三元共聚物:



[0022] 其中 n' 是 3-30 和 R_f^0 是全氟烷基。由于难以净化, 因此所用的乙烯基醚是具有不同 n' 值的乙烯基醚混合物。根据所述的专利, 要指出的是在 n' 等于或者大于 3, 优选大于 4 时对 T_g 的降低的影响最显著。根据所述的专利所描述的聚合实施例, 除了热和真空处理之外, 最终大量的聚合物必须接下来用 freon[®] TF 清洗来除去全部未反应的单体 (PVPE)。从所述的实施例可以看出, 这是由于全部的所述的单体 (PVPE) 的反应性太差的原因造成的。

[0023] 美国专利 5401818 涉及制备下式的全氟乙烯基醚:



[0025] (其中 R_f^1 是 C_1-C_3 全氟烷基基团, m' 是 1-4 的整数) 和相应的具有提高的低温性能的共聚物。制备所述的全氟乙烯基醚使用了 7 个步骤, 其中一些步骤具有非常低的产率并且还包括了用单质 F_2 进行全氟化。所述的全氟乙烯基醚的反应性同样很低。

[0026] 其它现有技术中表现出来的问题涉及到全氟乙烯基醚低的反应性 (其需要从反应粗产物中回收未反应的单体 (专利 GB1514700)), 和具有 $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 端基的聚合物的稳定性问题 (美国专利 3635926)。后者的问题可以用合适的反应物进一步转化来增加氟化聚合物的稳定性 (EP178935)。

[0027] 全氟氧烷基乙烯基醚此外还被用来赋予氟化橡胶良好的低温性能, 特别是更低的玻璃化转变温度 (T_g)。

[0028] 通过提高全氟氧化烯取代基的全氟氧化烯单元, 相应的可获得的无定形的共聚物的 T_g 得以降低, 但同时乙烯基醚的反应性急剧降低, 这使得难以或者不可能获得具有足够高的分子量来赋予该聚合物期望的弹性的聚合物并另外使得前述的从聚合粗产物或从聚合物自身中回收未反应单体的问题变得更突出 (美国专利 4487903-EP130052)。

[0029] 其它描述了获得含氟弹性体的乙烯基醚的专利也是已知的。参见 US 专利 6255536、EP1117710、W099/48939 和 US 专利 5696216。

[0030] 更特别的, 适于制备 O 型环的氟弹性体也是已知的, 其具有衍生自 1,1-二氟乙烯 (VDF)、六氟丙烯 (HFP)、全氟烷基乙烯基醚 (PAVE) 例如如甲基乙烯基醚, 和任选的四氟乙烯 (TFE) 的单元。该含氟弹性体是离子可固化的并表现出在高温和低温的高弹性特征, 在

固化后从模具中分离时良好的加工性能（参见 US5260393）。其玻璃化转变温度（ T_g ）高于 -35°C ，耐化学性差。

[0031] 专利申请 EP1148072 描述了允许降低含氟弹性体 T_g 的氟代乙烯基醚。根据该申请，现有技术的含氟弹性体未表现出耐化学性和在高温和低温二者的良好的弹性行为的组合。但是该专利申请的含氟弹性体的特征既不在于它们的机械性能和弹性，也不在于耐化学性。此外这些含氟弹性体具有 $-\text{COF}$ 端基，如上所述，该 $-\text{COF}$ 端基使得聚合物高温机械性能和耐热性变差。

[0032] EP1304341 描述了含氟弹性体，其含有式 $\text{CFX}_A = \text{CX}_A\text{OCF}_2\text{OR}_A$ 的氟烷氧基乙烯基醚，其中 $X_A = \text{F}, \text{H}$ ； R_A 是 $\text{C}_2\text{--C}_6$ 全氟烷基，全氟氧烷基或者 $\text{C}_5\text{--C}_6$ 环（全）氟烷基。特别提到了下面的全氟烷氧基乙烯基醚： $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1) 和 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (MOVE2)。在实施例中描述了含有不大于 19% 的这些全氟烷氧基乙烯基醚的含氟弹性体。该申请人所进行的测试表明：所述的含氟弹性体具有 $-\text{COF}$ 型聚合物端基。如上所述，这些端基使得所述的聚合物高温机械性能和耐热性变差。

[0033] 因此可以想到需要获得一种 VDF 含氟弹性体，其具有下面的组合性能：

[0034] $-\text{T}_g$ 为 -10°C 到 -35°C ，优选 -20°C 到 -34°C ，更优选 -25°C 到 -34°C ，

[0035] $-\text{基本不含 } -\text{COF} \text{ 聚合物端基，所述的端基通过下文所示的方法是不可测出的；}$

[0036] $-\text{对于根据下文报道的方法的附加有极性物质的烃和碱具有提高的耐化学性；}$

[0037] $-\text{在宽的温度范围，高温和低温，提高的机械性能和压缩变定；}$

[0038] $-\text{在制备含氟弹性体过程中的提高的生产率，以聚合物 kg/ 小时 } \times \text{ 水（升）来表示。}$

[0039] 本申请人已经出乎意料和令人惊讶的发现了解决这个技术问题的含氟弹性体。

[0040] 本发明的一个目标是 VDF 可固化的含氟弹性体，其具有 -10°C 到 -35°C ，优选 -20°C 到 -35°C ，更优选 -25°C 到 -34°C 的玻璃化转变温度，并且其包含：

[0041] A) VDF；

[0042] B) 下式的单体：

[0043] $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_3(a)$ ；

[0044] C) 一种或多种共聚单体，其选自：四氟乙烯 (TFE)，全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)，全氟丙烯 (HFP)；

[0045] 并且其在宽的温度范围（高温和低温二者）具有提高的机械性能和压缩变定，并且根据下文所述的测试，当 T_g 相同时，其耐化学性提高，以及当耐化学性相同时， T_g 得以提高，所述的 $-\text{COF}$ 聚合物端基的量在 $1900\text{--}1830\text{cm}^{-1}$ 频带中低于下面的方法的灵敏限度：在所述单体的聚合终止时，通过冷冻凝结来分离聚合物并随后解冻；然后用软化水清洗该聚合物两次并在炉子中干燥直到恒重； $-\text{COF}$ 聚合物端基通过 FT-IR 光谱法在具有 $50\text{--}300$ 微米厚度的聚合物膜上来测定，通过 $4000\text{cm}^{-1}\text{--}400\text{cm}^{-1}$ 的初始扫描来获得初始光谱，将所述的膜在用氨蒸汽饱和的环境下保持 12 小时，然后在与初始 IR 光谱相同的条件下记录 IR 最终光谱；通过初始光谱减去最终光谱来获得“差异光谱”，其通过下面的等式来规一化：

[0046]

“差异光谱”

$[\text{膜重量(g)/膜面积}(\text{cm}^2)]$ ；

[0047] 然后测量与 -COF 端基相关的光密度,该 -COF 端基已经与氨蒸汽发生了反应,并使用 M. Pianca 等人的文章“End groups in fluoropolymers”,J. Fluorine Chem. 95(1999), 71-84 的第 73 页的表 1 中报道的消光系数将光密度转化为毫摩尔 / 聚合物 (kg) (其在此引入作为参考);该得出的值表示了残留的 -COF 端基以端基 -COF (毫摩尔) / 聚合物 (Kg) 的浓度;在本发明含氟弹性体光谱中,没有测出与 -COF 基团相关的频带 ($1900-1830\text{cm}^{-1}$),该方法的灵敏限度是 0.05 毫摩尔 / Kg;

[0048] 更具体的,聚合物中的 -COF 端基量使用 Nicolet® Nexus FT-IR 设备 (256 次扫描,分辨率 2cm^{-1}) 来测量。

[0049] 如上所述的,本发明的聚合物是含氟弹性体。这意味着该聚合物不表现出任何的结晶性并因此在 DSC (差示扫描热重) 分析中不表现成熔点,特别是二次熔融的熔点。该 VDF 含氟弹性体因此包含摩尔量的单体 B) 和 C), 目的是该聚合物是弹性的并且 Tg 在上述范围内。本申请人已经出乎意料和令人惊讶的发现:通过使用单体 B), 含氟弹性体 Tg 甚至可以达到非常低的值;因此,为了达到上述的 Tg 值,要加入一种或多种单体 B)。此外,在上述范围内的 Tg 相同时,耐化学性越高, VDF 的存在量越低。

[0050] 根据本发明,耐化学性意味着在用加有极性溶剂例如甲醇的烃处理之后,以及与有机和无机碱接触之后,含氟弹性体基本保持其初始性能。

[0051] 优选的 VDF 含氟弹性体包含下面的单体 (摩尔%):

[0052] A) 10-80%, 优选 15-70%, 更优选 20-65% 的 VDF;

[0053] B) 1-65%, 优选 3-50%, 更优选 5-30%;

[0054] C) 1-60%, 优选 3-40%, 更优选 5-30% 的一种或多种的这种种类的单体;

[0055] 所述单体的总和是 100%。

[0056] 优选的组合物如下:

[0057] -A) VDF: 15-70%, 优选 20-65%;

[0058] B) 3-60%, 优选 5-30%;

[0059] C) TFE 5-40%, 优选 10-30%;

[0060] HFP 0-25%, 优选 0-15%;

[0061] PMVE 0-30%, 优选 0-20%;

[0062] -A) VDF: 15-70%, 优选 20-65%;

[0063] B) 3-60%, 优选 5-30%;

[0064] C) TFE 0-40%, 优选 0-30%;

[0065] HFP 3-25%, 优选 5-20%;

[0066] PMVE 0-30%, 优选 0-20%;

[0067] -A) VDF: 15-70%, 优选 20-65%;

[0068] B) 3-60%, 优选 5-30%;

[0069] C) TFE 0-40%, 优选 0-30%;

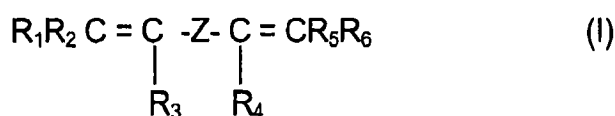
[0070] HFP 0-25%, 优选 0-15%;

[0071] PMVE 5-30%, 优选 10-20%;

[0072] -A) VDF: 15-70%, 优选 20-65%;

[0073] B) 3-60%, 优选 5-30%;

- [0074] C) TFE5-40%，优选 10-30%；
 [0075] 和
 [0076] HFP3-25%，优选 5-20%；
 [0077] 以及
 [0078] PMVE5-30%，优选 10-20%；
 [0079] -A) VDF：15-70%，优选 20-65%；
 [0080] B) 3-60%，优选 5-30%；
 [0081] C) TFE5-40%，优选 10-30%；
 [0082] 和
 [0083] HFP3-25%，优选 5-20%；
 [0084] 以及
 [0085] PMVE0-30%，优选 0-20%；
 [0086] -A) VDF：15-70%，优选 20-65%；
 [0087] B) 3-60%，优选 5-30%；
 [0088] C) TFE5-40%，优选 10-30%；
 [0089] 和
 [0090] HFP0-25%，优选 0-20%；
 [0091] 以及
 [0092] PMVE5-30%，优选 10-20%；
 [0093] -A) VDF：15-70%，优选 20-65%；
 [0094] B) 3-60%，优选 5-30%；
 [0095] C) TFE0-40%，优选 0-30%；
 [0096] 和
 [0097] HFP3-25%，优选 5-20%；
 [0098] 以及
 [0099] PMVE5-30%，优选 10-20%。
 [0100] 在所述的组合物中可以任选的加入一种或多种下面的共聚单体（摩尔%）：
 [0101] -O1 0-30%，优选 5-20%，其中 O1 是 1-5 个碳原子的氢化烯烃，优选乙烯和 / 或丙烯，直链的或者异构体；
 [0102] 和 / 或优选的
 [0103] - 双烯烃，其在下面定义，该双烯烃的量为形成含氟弹性体基本结构的单体单元的 0.01-1.0 摩尔%，优选 0.03-0.5 摩尔%，还更优选 0.05-0.2 摩尔%；所述单体总和为 100%。
 [0104] 所述的双烯烃具有通式：
 [0105]



- [0106] 其中：
 [0107] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 彼此相同或不同，是 H 或者 C_1 - C_5 烷基；

[0108] Z 是 C_1-C_{18} 直链的或者支化的亚烷基或者环亚烷基基团,任选的含有氧原子,优选是至少部分氟化的,或者是(全)氟聚氧化烯基团,如申请人名下的 EP661304 所述。

[0109] 在式(I)中,Z 优选的是 C_4-C_{12} ,更优选 C_4-C_8 的全氟亚烷基基团,并且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 优选的是氢;当 Z 是(全)氟聚氧化烯基团时,它包含选自下面的单元:

[0110] $-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF(CF_3)O-$, $-CFX_1O-$ 其中 $X_1 = F, CF_3$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2-CH_2CH_2O-$, $-C_3F_6O-$ 。

[0111] 优选的 Z 具有式:

[0112] $-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p$ (II)

[0113] 其中:Q 是 C_1-C_{10} 亚烷基或者氧化烯基团;p 是 0 或者 1;m 和 n 是使得 m/n 比例为 0.2-5 的数,n 不是零,并且所述的(全)氟聚氧化烯基团的数均分子量是 500-10000,优选为 700-2000。

[0114] 优选的 Q 是选自:

[0115] $-CH_2OCH_2-$; $-CH_2O(CH_2CH_2O)_sCH_2-$, s 是 1-3 的整数。

[0116] 式(I)的双烯烃(其中 Z 是亚烷基或者环亚烷基基团)可以根据例如 I. L. Knunyants 等人在 Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1964(2), 384-6 中所述的来制备。该双烯烃含有在美国专利 3810874 中所述的(全)氟聚氧化烯结构。

[0117] 更优选的双烯烃具有式:

[0118] $CH_2=CH-(CF_2)_{t0}-CH=CH_2$

[0119] 其中 t_0 是 6-10 的整数。

[0120] 下式的双烯烃是特别优选的:

[0121] $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ (b)。

[0122] 本发明的含氟弹性体是通过过氧化的方式固化的。当本发明的含氟弹性体通过过氧化的方式固化时,它们含有通常为相对于聚合物总重量的量为 0.001-5 重量%,优选 0.01-2.5 重量%的碘和/或溴。碘和/或溴原子可以存在于链中和/或存在于端部。

[0123] 为了沿着链来引入碘和/或溴原子,基本的含氟弹性体单体的共聚反应是与合适的含碘和/或溴的氟化共聚单体(固化位单体)一起进行的,参见专利例如 US4745165、US4831085、US4214060、EP683149。该含碘氟化共聚单体可以选自例如下面的化合物:

[0124] (ao) 下式的碘代(全)氟烷基-全氟乙烯基醚:

[0125] $I-R_f-O-CF=CF_2$ (III)

[0126] 其中 R_f 是 C_1-C_{12} (全)氟亚烷基,任选的含有氯和/或醚氧原子;

[0127] 例如: $ICF_2-O-CF=CF_2$, $ICF_2CF_2-O-CF=CF_2$, $ICF_2CF_2CF-O-CF=CF_2$, $CF_3CFICF_2-O-CF=CF_2$ 等等;

[0128] (bo) 下式的碘代(全)氟烯烃:

[0129] $I-R'_f-CF=CF_2$ (IV)

[0130] 其中 R'_f 是 C_1-C_{12} (全)氟亚烷基,任选的含有氯原子;例如:碘代三氟乙烯,1-碘代-2,2-二氟乙烯,碘代-3,3,4,4-四氟丁烯-1,4-碘代-全氟丁烯-1,等等;

[0131] (co) 下式的碘代(全)氟烯烃:

[0132] $CHR_o=CH-Z_o-CH_2CHR_o-I$ (V)

[0133] 其中: R_o 是 H 或者 $-CH_3$; Z_o 是 C_1-C_{18} 直链的或者支化的(全)氟亚烷基基团,任选

的含有一种或多种氧原子,或者是上面定义的(全)氟聚氧化烯基团。

[0134] 其它固化位碘化共聚单体是碘氟烷基乙烯基醚,参见 US4745165 和 US4564662。

[0135] 可选择,或者除了碘化共聚单体之外,含氟弹性体可以包含在端部的碘原子,其衍生自在聚合物制备过程中在反应介质中引入的合适的碘化链转移剂,如 US4501869 中所述。所述的转移剂具有式 $R_f^A(I)_x$, 其中 R_f^A 是 C_1-C_{12} (全) 氟烷基基团,任选的含有氯原子,同时 x 是 1 或者 2。所述的转移剂可以选自例如: CF_2I_2 , $I(CF_2)_6I$, $I(CF_2)_4I$, CF_2ClI , CF_3CFICF_2I , 等等。

[0136] 对于如上所述的通过加入碘化链转移剂来引入作为链端基的碘,可以参见例如 US4243770 和 US4943622。

[0137] 同样可能的是根据专利申请 EP407937 来使用作为链转移剂的碱或者碱土金属碘化物。

[0138] 其它现有技术中已知的链转移剂例如乙酸乙酯,丙二酸二乙酯等等也可以与含碘链转移剂结合使用。

[0139] 在含氟弹性体端部的碘量通常是相对于含氟弹性体重量的 0.001-3 重量%,优选 0.01-1 重量%。参见 US4035565 和 US4694045。

[0140] 此外所述的可固化的含氟弹性体还可以在链中和在端部包含溴,来代替碘或者与碘相结合。在链中的溴可以根据已知的技术来引入;参见例如 US4035565, US4745165, EP199138;或者如 US4501869 所述作为端溴基。

[0141] 优选的含氟弹性体包含在链中和/或在端部中的碘原子。

[0142] 任选的本发明的含氟弹性体与半结晶(全)氟聚合物相混合,该半结晶(全)氟聚合物具有相对于含氟弹性体+半结晶(全)氟聚合物的混合物的总干重量的 0-70 重量%,优选 0-50 重量%,还更优选 2-30 重量%的重量百分比含量。

[0143] 半结晶(全)氟聚合物意思是一种(全)氟聚合物,其除了玻璃化转变温度 T_g 之外,还表现出至少一种结晶熔融温度。

[0144] 该半结晶(全)氟聚合物是由四氟乙烯(TFE)均聚物,或者 TFE 共聚物和 0.01-10 摩尔%,优选 0.05-7 摩尔%量的一种或多种含有至少一种乙烯型不饱和的单体构成。

[0145] 所述具有乙烯型不饱和的共聚单体是氢化的和氟化类型的。在氢化的类型中,可以提及的是乙烯,丙烯,丙烯酸单体例如甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙基己酯,苯乙烯单体。

[0146] 在氟化共聚单体中可以提到的有:

[0147] $-C_3-C_8$ 全氟烯烃,例如六氟丙烯(HFP),六氟异丁烯;

[0148] $-C_2-C_8$ 氢化的氟代烯烃如氟乙烯(VF),1,1-二氟乙烯(VDF),三氟乙烯, $CH_2=CH-R_f$ 全氟烷基乙烯,其中 R_f 是 C_1-C_6 全氟烷基;

[0149] $-C_2-C_8$ 氯代-和/或溴代-和/或碘代-氟代烯烃如氯三氟乙烯(CTFE);

[0150] $-CF_2=CFOR_f$ (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中 R_f 是 C_1-C_6 (全)氟烷基,例如 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;

[0151] $-CF_2=CFOX$ (全)氟氧烷基乙烯基醚,其中 X 是: C_1-C_{12} 烷基,或者 C_1-C_{12} 氧烷基,或者具有一种或多种醚基团的 C_1-C_{12} (全)氟氧烷基,例如全氟-2-丙氧基-丙基;氟间二氧杂环戊烯,优选全氟间二氧杂环戊烯。

[0152] PAVE,特别是全氟甲基-、乙基-、丙基乙烯基醚和氟间二氧杂环戊烯,优选全氟间二氧杂环戊烯,是优选的共聚单体。

[0153] 当本发明的含氟弹性体包含半结晶(全)氟聚合物时,混合是通过以期望的比例将含氟弹性体胶乳和半结晶全氟聚合物胶乳进行混合来进行的,然后将获得的混合物凝结,如 US6395834 和 US6310142 中所述。

[0154] 或者该半结晶(全)氟聚合物可以被聚合,然后将含氟弹性体在该(全)氟聚合物粒子上进行聚合。因此获得一种核壳结构。

[0155] 如上所述,弹性聚合物意味着在 DSC,它们不表现出熔融峰,因为基本上不存在结晶部分。

[0156] 如上所述,本发明的含氟弹性体表现出上述性能的同时提高:低温时良好的弹性行为,例如通过 TR10(ASTM D1329)所示的弹性行为,以及相组合的在添加有极性物质的烃中和对于有机和无机碱的良好的耐化学性。

[0157] 与现有技术中的具有包含 -10°C 到 -35°C 的 T_g 的含氟弹性体相比(该比较是在相同的 T_g 进行的),本发明的含氟弹性体显示出提高的耐化学性。(参见实施例)。

[0158] 本申请人已经出乎意料和令人惊讶的发现本发明的含氟弹性体是通过高聚合动力学来获得的并因此获得具有高分子量的共聚物是可能的。本发明的含氟弹性体可以以高产率来获得并因此在聚合终止时不必回收未反应的单体。这使得生产工厂得以简化,不需要未反应单体的昂贵的回收处理。

[0159] 所述含氟弹性体是根据 US4789717 和 US4864006 所述,通过将所述单体在水性乳液中在全氟聚氧化烯的乳液、分散体或者微乳液的存在下聚合来制备的。优选该合成是在全氟聚氧化烯微乳液存在下进行的。

[0160] 根据本领域现有技术公知的方法,使用自由基引发剂例如过硫酸盐、过磷酸盐、碱或过硼酸铵或过碳酸铵,任选地与亚铁、亚铜或者银盐,或者其它易于氧化的金属相结合。在反应介质中不同种类的表面活性剂也任选的存在,其中下式的氟化表面活性剂是特别优选的:



[0162] 其中 R_f^3 是 $\text{C}_5\text{-C}_{16}$ (全)氟烷基链或者(全)氟聚氧烷基链, X_k^- 是 $-\text{COO}^-$ 或者 $-\text{SO}_3^-$, M^+ 选自: H^+ 、 NH_4^+ 、或者碱金属离子。要提到的最普遍使用的是:全氟辛酸铵,用一种或多种羧基基团封端的(全)氟聚氧化烯,等等。参见 US4990283 和 US4864006。

[0163] 聚合反应通常是在 25°C - 150°C 的温度和大气压到至多 10MPa 的压力来进行。

[0164] 可以使用其它的现有技术已知的链转移剂如乙酸乙酯、丙二酸二乙基酯,乙烷等来代替或者与含有碘和/或溴的链转移剂一起使用。

[0165] 如上所述的,本发明的含氟弹性体是通过过氧化方式固化的。在过氧化固化中,优选含氟弹性体在大分子链中和/或在端部包含着碘和/或溴原子。

[0166] 为了固化所述的共混物,加入下面的化合物:

[0167] - 能够通过加热产生自由基的过氧化物,例如:二烷基过氧化物,特别是二叔丁基过氧化物和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷;二烷基芳基过氧化物,例如二枯基过氧化物;过氧化二苯甲酰;过氧化二叔丁基苯甲酸酯;二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧化)丁基]-碳酸酯。其它过氧化物体系描述在例如专利 EP136596 和 EP410351 中。

[0168] 过氧化物量通常为聚合物的 0.5-10 重量%，优选 0.6-4 重量%；

[0169] -固化活性助剂，其量通常为聚合物的 0.5-10 重量%，优选 1-7 重量%；其中，通常使用式 (I) 的双烯烃；三烯丙基-氰脲酸酯，三烯丙基-异氰脲酸酯 (TAIC)，三(二烯丙基胺)-s-三嗪；三烯丙基亚磷酸酯；N,N-二烯丙基-丙烯酰胺；N,N,N',N'-四烯丙基-丙二酰胺；三乙烯基异氰脲酸酯；4,6-三-乙烯基-甲基三硅氧烷等等。特别优选 TAIC 和下式的双烯烃：

[0170] $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH} = \text{CH}_2$

[0171] 任选地

[0172] -金属化合物，其量为聚合物的 1-15 重量%，优选 2-10 重量%，选自二价金属（例如，Mg, Zn, Ca 或者 Pb）的氧化物或者氢氧化物，任选与 Ba, Na, K, Pb, Ca 的弱酸盐例如硬脂酸盐、安息香酸盐、碳酸盐、草酸盐或亚磷酸盐相结合；

[0173] -其它常规添加剂如矿物填料，粉末状半结晶含氟聚合物，颜料，抗氧化剂，稳定剂等等。

[0174] 本发明任选的组分半结晶（全）氟聚合物是根据上述的用于本发明的含氟弹性体的乳液或微乳液聚合方法来制备的。

[0175] 式 (a) 的单体 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 可以通过下面的方法来制备：

[0176] I 在氟代甲酸酯 CF_3OCOF 的液相中在 -120°C 到 -20°C ，优选 -100°C 到 -40°C 的温度范围与单质氟和具有下式的烯烃化合物进行反应：

[0177] $\text{CAF} = \text{CA}'\text{F}$ (IV)

[0178] 来获得下式的氟卤醚：

[0179] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCFACF}_2\text{A}'$ (V)

[0180] 其中 A 和 A' 彼此相同或不同，是 H、Cl 或者 Br，条件是它们不都是 H；该反应任选地是在全卤化溶剂存在下（其在反应条件下是液体和惰性的，任选的是使用经惰性气体例如氮气或氦气稀释的氟）进行的，

[0181] II 当化合物 (V) 的 A 和 A' 都是卤素时，进行脱卤化，或者当化合物 (V) 的 A 或者 A' 一个是氢，一个是卤素时，进行脱卤化氢。

[0182] 所用的脱卤化或脱卤化氢反应是现有技术公知的。摩尔比 $\text{CF}_3\text{OF}/\text{CO}$ 是 0.1-10，优选 0.2-5，更优选 0.5-2。在步骤 I 的氟代甲酸酯氟化反应中所使用的任选的被全卤化的溶剂优选是含有氟和 / 或氯的有机化合物，该化合物在其链中和 / 或端部的胺基基团中任选的含有一个或多个氧原子。当该全卤化的溶剂是全氟化的时，它可以例如选自全氟烃、全氟醚、全氟聚醚、全氟胺或者各自的混合物。氟代甲酸酯 CF_3OCOF 可以通过气相 CF_3OF （氟氧全氟甲烷）和 CO 的热反应而高转化率和高选择性的来制备，所述的反应是通过将反应物供给到反应器中来进行的，该反应器的温度保持在 80°C - 250°C ，优选 120°C - 230°C ，还更优选 150°C - 200°C 。

[0183] 所述的含有 CF_3OCOF 的反应混合物可以直接加入到步骤 I 的反应器中，不需将混合物的组分分离。以这种方式，整个过程变得特别简单和有效。如上所述，从 CF_3OF 到 CF_3OCOF 的转化率和选择性是很高的。（参见实施例）。

[0184] 在所述的制备 CF_3OCOF 的方法中，通过在 80°C - 250°C 的范围内提高反应温度而提高了转化率，但是基本上保持了高的选择性。

[0185] 另外一种制备 CF_3OCOF 的方法是通过液相光化学途径,在紫外线辐射存在和 0°C – 100°C ,优选 20°C – 50°C 的温度,将两种反应物供给到装备着水银高压 UV 灯的反应器中来进行的,该 UV 灯被包含在冷却的石英外皮中浸没在所述的反应混合物中。本申请人已经发现该方法具有高的选择性。与气相中进行的反应相比,还可以获得进一步提高的产率。这种方法是在惰性全氟化溶剂存在下进行的,并且该溶剂在反应条件下为液态,其优选选自全氟烃,全氟聚醚,全氟化叔胺,氟氯烃或者它们的混合物。

[0186] 在制备 CF_3OCOF 的方法中,当 CF_3OF 的转化是不定量时,从反应器中出来的气流包含了由反应产物和未转化的反应物一起形成的混合物。 CF_3OF 可以通过使得该气流通过含有氟化烯烃(例如 $\text{CFC1}=\text{CFC1}$) 的冷阱而除去。氟化烯烃和 CF_3OF 反应形成氟卤醚;然后,通过分馏来分离 CF_3OCOF ,并且它是步骤 I 可获得的。

[0187] 或者,从反应器中出来的气流可以被冷却来冷凝氟代甲酸酯 CF_3OCOF ,因此分离了 CF_3OF 和 CO ,并通过将 $\text{CF}_3\text{OF}/\text{CO}$ 的比例保持在上述限度中而将它们再循环回到反应器中。

[0188] 优选 CF_3OCOF 是通过将氟氧全氟甲烷和一氧化碳在 80°C – 250°C 的温度反应来制备的。

[0189] 所述的反应器(在此制备 CF_3OCOF) 优选是由玻璃、惰性全氟化塑料(例如 PTFE、PFA)、金属合金(例如 AISI316,其优选在发生反应处用玻璃或全氟化塑料包覆)制成的。更优选使用玻璃或氟化塑料。

[0190] 如上所述,本发明的含氟弹性体具有 -10°C 到 -35°C 的 T_g ,基本不含 $-\text{COF}$ 端基,并具有上面所定义的耐化学性和在宽的温度范围(高温和低温二者)的机械性能和压缩变定共同的提高。

[0191] 本发明另外的目标是通过固化 VDF 基含氟弹性体可获得的制品。

[0192] 所述的制品在高于 -35°C 到高达 250°C 的温度是可用的并表现出提高的机械性能和弹性和耐化学性。

[0193] 本申请人已经发现,在聚合之后,如果根据上面的分析方法,在所述的含氟弹性体中基本没有 $-\text{COF}$ 端基的量,则可以获得在宽的温度范围,高温和低温二者,的最佳的机械性能和压缩变定的组合。

[0194] 当期望时,本发明的含氟弹性体(其具有低于 0.05 毫摩尔/Kg 量的 $-\text{COF}$ 端基和如上所定义的 T_g) 可以和含有高于 0.05 毫摩尔/Kg 量的 $-\text{COF}$ 端基的含氟弹性体进行混合。

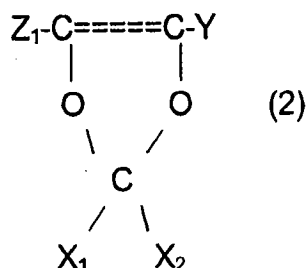
[0195] 优选的本发明的含氟弹性体的量至少是 5–10 重量%,优选 20–40 重量%,更优选 50 重量%,相对于还包含具有 $-\text{COF}$ 端基的含氟弹性体的组合物中的含氟弹性体总重量。

[0196] 这些组合物可以以不同的方式来获得。例如根据本发明,当产生 $-\text{COF}$ 端基的单体(例如全氟丙基乙烯基醚)用于聚合反应中来获得提高的性能时,一部分的该聚合反应是在不存在产生 $-\text{COF}$ 聚合物端基的共聚单体下进行的,目的是获得基本无 $-\text{COF}$ 端基的聚合物部分,以便获得提高的上述性能的组合。例如,无 $-\text{COF}$ 端基的聚合物部分必须至少 5–10 重量%,优选 20–40 重量%,更优选 50 重量%。一种替代程序是将基本无 $-\text{COF}$ 端基的聚合物部分和含有 $-\text{COF}$ 的聚合物以上述的比例进行混合。

[0197] 所述的含有高于 0.05 毫摩尔/Kg 量的 $-\text{COF}$ 端基的含氟弹性体聚合物包含下面的共聚单体:

[0198] $-(\text{全})$ 氟间二氧杂环戊烯,优选具有下式:

[0199]



[0200] 其中

[0201] $\text{Y} = \text{F}, \text{ORf}_1$, Rf_1 是 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 全氟烷基基团, 优选 Rf_1 是 CF_3 ;[0202] X_1 和 X_2 彼此相同或不同, 选自 F 和 CF_3 , 优选 F ;[0203] Z_1 是选自 $\text{F}, \text{H}, \text{Cl}$, 优选 F ;[0204] - 式 $\text{CF}_2 = \text{CFORf}$ 的全氟烷基乙烯基醚, 其中 Rf 是 C_3 全氟烷基基团;[0205] $-\text{CF}_2 = \text{CFOXa}$ 全氟氧烷基乙烯基醚, 其中 Xa 是具有一种或多种醚基团的 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 全氟氧烷基基团, 例如全氟 -2- 丙氧基 - 丙基;

[0206] - 通式 $\text{CFX}_{\text{AI}} = \text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{AI}}$ (A-I) 的氟乙烯基醚 (MOVE), 其中 R_{AI} 是直链的或者支化的 $\text{C}_2\text{-C}_6$ (全) 氟烷基基团或者 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 环状基团, 或者直链的或者支化的可能的 $\text{C}_2\text{-C}_6$ (全) 氟氧烷基基团, 含有 1-3 个氧原子; 当 R_{AI} 是上述的氟烷基或者氟氧烷基基团时, 它可以包含 1-2 个原子, 相同或不同, 选自如下: $\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{X}_{\text{AI}} = \text{F}, \text{H}$; 通式 $\text{CFX}_{\text{AI}} = \text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{-OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{AI}}$ (A-II) 的化合物, 其中 $\text{Y}_{\text{AI}} = \text{F}, \text{OCF}_3$; X_{AI} 同上; 特别优选的是 (MOVE1) $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (A-III) 和 (MOVE2) $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (A-IV)。

[0207] 两种含氟弹性体的混合物 (一种含有 $-\text{COF}$ 端基, 另一种无 $-\text{COF}$ 端基) 可以通过加入产生 $-\text{COF}$ 端基的一种或多种共聚单体到聚合反应中直接来获得。

[0208] 下面的实施例用于说明本发明而非对其进行限制。

[0209] 实施例

[0210] 分析方法[0211] 聚合物 T_g 的测定

[0212] T_g 已经通过 DSC 分析根据 ASTM D3418 的方法进行了测定。实施例中所报道的 T_g 值是中点的 T_g 。

[0213] $-\text{COF}$ 极性端基的测量

[0214] 在单体聚合终止时, 通过在 -20°C 冷冻凝结来分离聚合物并随后在室温解冻直到获得一种浆料, 在其中聚合物沉积在底部; 然后将该聚合物用软化水清洗两次并在炉子中 90°C 干燥直到恒重 (大约 12 小时); $-\text{COF}$ 聚合物端基是通过 FT-IR 光谱法来测定, 使用 Nicolet® NexusFT-IR 设备 (256 次扫描, 分辨率 2cm^{-1}) 在具有 50-300 微米厚度的聚合物膜上通过 4000cm^{-1} 到 400cm^{-1} 的初始扫描来获得初始光谱, 将所述的膜在用氨蒸汽饱和的环境下保持 12 小时, 然后在与初始 IR 光谱相同的条件下记录的 IR 最终光谱; 通过初始光谱减去最终光谱来获得“差异光谱”, 其通过下面的等式来规一化:

[0215]

“差异光谱”

[膜重量(g)/膜面积(cm^2)] ;

[0216] 然后测量与 -COF 端基相关的光密度 (-COF 端基), 该 -COF 端基已经与氨蒸汽发生了反应, 具有这种反应物产生了可测出的峰; 使用在 1884cm^{-1} 的 -COF 基团的摩尔消光系数 (其等于 $215\text{ 升}/(\text{mol}\times\text{cm})$) 将光密度转化为毫摩尔/聚合物 kg, 所述的消光系数报道在 M. Pianca 等人的论文“Endgroups in fluoropolymers”, J. Fluorine Chem. 95(1999), 71-84 的第 73 页的表 1 中 (其在此引入作为参考); 该得出的值表示了残留的 -COF 端基的以端基 -COF (毫摩尔)/聚合物 (Kg) 为单位的浓度: 在本发明的含氟弹性体光谱中, 没有测出与 -COF 基团相关的频带 ($1900\text{--}1830\text{cm}^{-1}$), 该方法的灵敏限度是 $0.05\text{ 毫摩尔}/\text{Kg}$;

[0217] 对添加有极性物质的烃类的耐化学性

[0218] 使用 ASTM D471 标准。

[0219] 使用溶剂 M15 (Fuel I), 其是 Fuel C+ 甲醇的混合物, 含有 15 体积%的无水甲醇。将样品浸没在该混合物中在 40°C 保持 168h。

[0220] 实施例 A 通过在玻璃反应器中 170°C 的热反应来制备 CF_3OCOF

[0221] 使用一种具有 55.6mm 内径和 510mm 长度的管状玻璃反应器, 其填充有 6×6 玻璃腊希环 (空闲的内部体积为 842ml), 并通过电阻来保持恒温。

[0222] 将反应器的温度保持在 170°C , 向其中同时供给在美国专利 4400872 中所述的合成的 CF_3OF 气流 ($1.5\text{ 升}/\text{小时}$) 和 CO 流 ($1.5\text{ 升}/\text{小时}$) 5 小时。通过在线的气相色谱分析连续分析从反应器中出来的流。

[0223] 然后除了 CO 之外, 将从反应器中出来的流在保持于 -110°C 并含有 15g 的 $\text{CFC1}=\text{CFC1}$ (A1112) 的阱中冷凝, 目的是使残留的 CF_3OF 与该烯烃反应产生 $\text{CF}_3\text{OCFC1CF}_2\text{C1}$ 。

[0224] 在所形成的混合物分馏之后, 得到 33.9g 的纯度为 99.8% 的 CF_3OCOF (基于所供给的 CF_3OF 的摩尔产率是 76.5%); 12.3g 的 $\text{CF}_3\text{OCFC1CF}_2\text{C1}$; 3.4g 的 COF_2 。以供给的 CF_3OF 计算, 转化率为 84.5%, 选择性为 90%。

[0225] 实施例 B 通过在 PTFE 反应器中 170°C 的热反应来制备 CF_3OCOF

[0226] 使用一种具有 4mm 内径和 13.2m 长度的 PTFE 管状恒温的反应器。

[0227] 将 CF_3OF 气流 ($1.5\text{ 升}/\text{小时}$) 和 CO 流 ($2.0\text{ 升}/\text{小时}$) 同时供给到所述反应器中, 反应器的温度保持在 170°C 。

[0228] 通过气相色谱分析的从反应器中出来的流具有下面的摩尔组成: 7.3% CF_3OF , 54.2% CF_3OCOF , 9.1% COF_2 和 29.4% CO。

[0229] 实施例 C 通过在 PTFE 反应器中 120°C 的热反应来制备 CF_3OCOF

[0230] 将 CF_3OF 气流 ($1.5\text{ 升}/\text{小时}$) 和 CO 流 ($2.0\text{ 升}/\text{小时}$) 同时供给到实施例 B 所用的相同的反应器中 6 小时, 反应器的温度保持在 120°C 。通过气相色谱分析从反应器中出来的流并且其具有下面的摩尔组成 (不考虑多余的 CO): 86.7% CF_3OF , 13.3% CF_3OCOF 。

[0231] 然后除了 CO 之外, 将该从反应器中出来的流在保持于 -110°C 并含有 50g 的 A1112 的阱中冷凝, 目的是使残留的 CF_3OF 与该烯烃反应。

[0232] 在所形成的混合物分馏之后, 得到 6.8g 的纯度为 99% 的 CF_3OCOF 。

[0233] 基于被转化的 CF_3OF 计算的选择性是 98%。转化率是 13.0%。

[0234] 实施例 D 通过在 AISI 316 反应器中 170°C 的热反应来制备 CF_3OCOF

[0235] 使用一种具有 4mm 内径和 11.3m 长度的 AISI 316 管状恒温的反应器。

[0236] 将 CF_3OF 气流 ($1.5\text{ 升}/\text{小时}$) 和 CO 流 ($1.5\text{ 升}/\text{小时}$) 同时供给到该反应器中 6

小时,反应器的温度保持在 170℃。

[0237] 从反应器中出来的气流在保持于 -110℃ 并含有 30g 的 A1112 的阱中冷凝。

[0238] 在所述阱中的内容物分馏之后,得到 31.2g 的纯度为 99% 的 CF_3OCOF , 31.8g 的氟卤醚和 3.7g 的 COF_2 。转化率是 66.6%,选择性是 86.5%。

[0239] 实施例 E 通过光化学反应来制备 CF_3OCOF

[0240] 将 500g 的全氟聚醚 Galden® LS-165 供给到 300ml 圆柱玻璃反应器中,该反应器装备有搅拌器和 UV 灯 Hanau TQ150,其具有 150W 功率和 1cm 光路。然后同时供给 2.0 升/小时的 CF_3OF (用 3.0 升/小时的 He 进行稀释) 和 2.0 升/小时。

[0241] 从反应器中出来的气体在保持于 -110℃ 并含有 30g 的 A1112 的阱中冷凝。在被冷凝的混合物分馏之后,得到 22.9g 的纯度为 99% 的 CF_3OCOF , 41.8g 的氟卤醚 $\text{CF}_3\text{OCFC1CF}_2\text{-Cl}$, 5.8g 的 COF_2 , 5.4g 三氟甲基碳酸酯。

[0242] CF_3OF 转化率是 60.5%。选择性是 63.6%。

[0243] 实施例 F

[0244] 式 (a) 的单体是通过 CF_3OCOF 和单质氟以及式 $\text{CFC1} = \text{CFC1}$ 的氟代烯烃反应,并随后脱卤化该氟卤醚而获得的。

[0245] 将 20g 的 $\text{CFC1} = \text{CFC1}$ (A1112), 30g 的实施例 A 中获得的 CF_3OCOF 转移到 50ml 的玻璃反应器中。将所形成的溶液保持在 -100℃ 并以 1 升/小时的流速鼓入用氮气稀释的氟。

[0246] 该反应终点的质量平衡是 92%,对反应粗产物 (52g) 的 ^{19}F -NMR 分析表明氟代甲酸酯转化率是 54% 并且产生氟卤醚 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCFC1CF}_2\text{Cl}$ 的选择性是 93%。未反应的氟代甲酸酯通过在搅拌下加入水来从反应粗产物中除去。其允许达到 25℃,回收有机相并用 MgSO_4 干燥。过滤该混合物并将所获得的残留物蒸馏,回收 31.8g 的沸点为 74℃ 的对应于纯度为 99% 的氟卤醚的部分。

[0247] 氟卤醚的脱卤化是通过使用 1 升烧瓶来进行的,该烧瓶装备有机械搅拌器,温度计,滴液漏斗,蒸馏柱和 -78℃ 的阱。将 450ml 的二甲基甲酰胺 (DMF), 62g 锌粉和 8.3g 的 ZnCl_2 加入到该烧瓶。将悬浮液的温度升高到 80℃ 并加入在反应中分离的 150g 的氟卤醚。加料结束后,使该混合物反应 1 小时。最后温度逐渐升高到 120℃,再使其反应 1 小时。最终将其分离并从中回收 106g 的纯度为 99% (沸点 23℃) 的式 (a) 的单体 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 。

[0248] 实施例 1 微乳液的制备

[0249] 1 升的微乳液是通过以下文所示的量混合下面的成分来制备的:

[0250] -220.7ml 的下式的具有一个酸端基的全氟聚氧化烯,其具有 600g/mol 的平均分子量:

[0251] $\text{CF}_2\text{C10}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$

[0252] 其中 $n/m = 10$;

[0253] -220.7ml 的 30 体积%的 NH_3 水溶液;

[0254] -427.6ml 的软化水;

[0255] -131ml 的平均分子量为 450g/mol 的 Galden® D02,其具有式:

[0256] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$

[0257] 其中 $n/m = 20$ 。

[0258] **实施例 2** 共聚物 VDF/TFE/PMVE/ 单体 (a) 65/14/16/5 摩尔 %

[0259] 在脱气之后, 将 3.5 升的软化水和 35ml 的如实施例 1 所述获得的微乳液加入到 5 升高压釜, 该高压釜装备有 630rpm 运转的搅拌器。

[0260] 将该高压釜内部加热到 70℃ 并在整个反应中保持在该温度。然后将 4.93g 的 1, 4- 二碘全氟丁烷 ($C_4F_8I_2$) 加入到该高压釜中。

[0261] 然后用下面的单体混合物将该高压釜内部加压到 16bar (1.6MPa), 所述单体混合物摩尔 % 组成为 :57% 的 VDF, 14.5% 的 TFE, 24% 的 PMVE, 4.5% 的式 (a) 单体。

[0262] 然后向该高压釜中引入 :

[0263] -0.35g 的过硫酸铵 (APS), 作为引发剂 ;

[0264] -2.25g 的式 $CH_2 = CH-(CF_2)_6-CH = CH_2$ 的双烯烃 ;

[0265] 该化合物的加入是将总量分为 20 份, 每份 0.113g, 在聚合开始时开始加入并在单体转化率的每增加 5% 时加入 ;

[0266] 通过供给混合物 (摩尔 %) :VDF62%, TFE16%, PMVE17%, 式 (a) 单体 5% 来将整个聚合恒定的保持在 16bar (1.6MPa) 的压力。

[0267] 在反应 94 分钟之后 (对应于 100% 的单体转化率), 将高压釜冷却并将胶乳放出。

[0268] 该胶乳用硫酸铵溶液 (每升胶乳 6g 的 $Al_2(SO_4)_3$) 凝结并在 90℃ 的空气循环炉中干燥 24 小时。

[0269] 得到 529g 聚合物。

[0270] 相对于进料, 已经反应的单体的量是 92.7%。

[0271] 通过 ^{19}F -NMR 分析测量热溶解在丙酮中的聚合物, 该聚合物中的单体 (a) 的摩尔百分比是 5.1%, VDF 是 64.6%, TFE 是 14.2% 和 PMVE 是 16.1%。

[0272] 用 DSC 所测定的 T_g 是 31.5℃。

[0273] 将所获得聚合物和交联添加剂在开炼机中以表 1 所示的 phr (每百克份数) 比例进行混合。机械性能, 耐化学性能, 压缩变定和 T_g 记录于表 1。

[0274] **实施例 3** 共聚物 VDF/TFE/HFP/PMVE/ 单体 (a) 67/8/9/6/11 摩尔 %

[0275] 在脱气之后, 将 3.5 升的软化水和 35ml 的如实施例 1 所述获得的微乳液加入到 5 升高压釜, 该高压釜装备有 630rpm 运转的搅拌器。

[0276] 将该高压釜内部加热到 70℃ 并在整个反应中保持在该温度。然后将 7.39g 的 1, 4- 二碘全氟丁烷 ($C_4F_8I_2$) 加入到该高压釜中。

[0277] 然后用下面的单体混合物将该高压釜内部加压到 16bar (1.6MPa), 所述的单体混合物摩尔 % 组成为 :VDF51.5%, TFE4%, HFP24.5%, PMVE8%, 式 (a) 的单体 12%。

[0278] 然后向该高压釜中引入 :

[0279] -0.35g 的过硫酸铵 (APS), 作为引发剂 ;

[0280] -3.38g 的式 $CH_2 = CH-(CF_2)_6-CH = CH_2$ 的双烯烃 ;

[0281] 该化合物的加入是将总量分为 20 份, 每份 0.169g, 在聚合开始时开始加入并在单体转化率的每增加 5% 时加入 ;

[0282] 通过供给混合物 (摩尔 %) :VDF65%, TFE7%, HFP13%, PMVE5%, 式 (a) 单体 10% 来将整个聚合恒定的保持在 16bar (1.6MPa) 的压力。

[0283] 在反应 173 分钟之后（对应于 100% 的单体转化率），将高压釜冷却并将胶乳放出。

[0284] 该胶乳用硫酸铵溶液（每升胶乳 6g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）凝结并在 90℃ 的空气循环炉中干燥 24 小时。

[0285] 得到 894g 聚合物。

[0286] 相对于进料，已经反应的单体的量是 86.7%。

[0287] 通过 ^{19}F -NMR 分析测量热溶解在丙酮中的聚合物，该聚合物中的单体 (a) 的摩尔百分比是 10.7%，VDF 是 66.8%，TFE 是 7.7%，HFP 是 9.0%，PMVE 是 5.8%。

[0288] 用 DSC 所测定的 T_g 是 -33.4℃。

[0289] 将所获得聚合物和交联添加剂在开炼机中以表 1 所示的 phr（每百克份数）比例进行混合。机械性能，耐化学性能，压缩变定和 T_g 记录于表 1。

[0290] 实施例 4 共聚物 VDF/TFE/HFP/ 单体 (a) 59/19/8/14 摩尔%

[0291] 在脱气之后，将 3.0 升的软化水和 30ml 的如实施例 1 所述获得的微乳液加入到 5 升高压釜，该高压釜装备有 630rpm 运转的搅拌器。

[0292] 将该高压釜内部加热到 70℃ 并在整个反应中保持在该温度。然后将 4.93g 的 1,4-二碘全氟丁烷 ($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$) 加入到该高压釜中。

[0293] 然后用下面的单体混合物将该高压釜内部加压到 16bar (1.6MPa)，所述的单体混合物摩尔%组成为：VDF52.0%，TFE20%，HFP17.5%，式 (a) 的单体 10.5%。

[0294] 然后向该高压釜中引入：

[0295] -0.30g 的过硫酸铵 (APS)，作为引发剂；

[0296] 通过供给混合物（摩尔%）：VDF59.5%，TFE19%，HFP12%，式 (a) 单体 9.5% 来将整个聚合恒定的保持在 16bar (1.6MPa) 的压力。

[0297] 在反应 118 分钟之后（对应于 100% 的单体转化率），将高压釜冷却并将胶乳放出。

[0298] 该胶乳用硫酸铵溶液（每升胶乳 6g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）凝结并在 90℃ 的空气循环炉中干燥 24 小时。

[0299] 得到 568g 聚合物。

[0300] 通过 ^{19}F -NMR 分析测量热溶解在丙酮中的聚合物，该聚合物中的单体 (a) 的摩尔百分比是 14.3%，VDF 是 58.7%，TFE 是 19.1%，HFP 是 7.9%。

[0301] 用 DSC 所测定的 T_g 是 -34.4℃。

[0302] 将所获得聚合物和交联添加剂在开炼机中以表 1 所示的 phr（每百克份数）比例进行混合。机械性能，耐化学性能，压缩变定和 T_g 记录于表 1。

[0303] 实施例 5 对比例

[0304] 使用售自 Solvay Solexis 的商标 PL455[®] 的工业聚合物。

[0305] 通过 ^{19}F -NMR 分析热溶解在丙酮中的聚合物，该聚合物中的单体的摩尔百分比如下：VDF78.5%，TFE4%，PMVE17.5%。

[0306] 用 DSC 所测定的 T_g 是 -33.0℃。

[0307] 将所获得聚合物和交联添加剂在开炼机中以表 1 所示的 phr（每百克份数）比例进行混合。机械性能，耐化学性能，压缩变定和 T_g 记录于表 1。

[0308] 实施例 6 对比例

[0309] 共聚物 VDF/TFE/HFP/MOVE160/19/6.5/14.5(%摩尔)

[0310] 该聚合物是通过重复实施例 4 来获得的,除了使用 MOVE1 来代替 MOVE3。

[0311] IR 分析该聚合物显示其包含高于 0.05 毫摩尔 /Kg 量的 -COF 端基。

[0312] 表 1 注释

[0313] 该表显示,在 Tg 相同的情况下,与现有技术的含氟弹性体相比,本发明的含氟弹性体的耐化学性能(用硬度变化、重量变化和体积变化来表示)的结果更佳。在实施例 4 中,除了耐化学性能提高,所述的含氟弹性体还表现出更低的 Tg。

[0314] 表 1

[0315]

实施例	2	3	4	5 对比例
配方:				
Luperco101XL45 phr	2	2	2	2
Drimix TAIC 75% phr	5	5	5	5
ZnO phr	5	5	5	5
Black MT N990	30	30	30	30
在 230℃ 的 1+4h 的后固化之 后的机械性能 (ASTM D412-83)				
M100 Mpa	6.1	5.7	6.1	4.6
断裂应力 Mpa	16.4	17.1	16.9	18.0
断裂伸长率 %	199	214	191	227
邵氏硬度 A	69	67	71	71
在 M15 中 40℃ 和 168h 的老 化之后的性能变化				
△硬度 (点)	-5	-4	-2	-9
△重量 (%)	6.5	5.1	2	10.1
△体积 (%)	15.8	12.3	7.1	23.5
压缩变定 200℃, 70h O 形环 (ASTM D395) (%)	21	20	21	27
Tg(℃)	-31.5	-33.4	-34.4	-33