



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105555843 B

(45)授权公告日 2017.10.17

(21)申请号 201480050760.1

(22)申请日 2014.09.12

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105555843 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(30)优先权数据  
61/879,354 2013.09.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.03.15

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/055423 2014.09.12

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/041948 EN 2015.03.26

(73)专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 史蒂文·G·科维里恩  
安·凡罗延

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.  
C08J 3/24(2006.01)  
C08K 5/00(2006.01)  
C08K 5/14(2006.01)

(56)对比文件  
US 3538028, 1970.11.03,  
US 2934515, 1960.04.26,  
郭建华等.“过氧化物对246型氟橡胶压缩永  
久变形的影响”.《橡胶工业》.2011,第58卷(第12  
期),

审查员 李凌

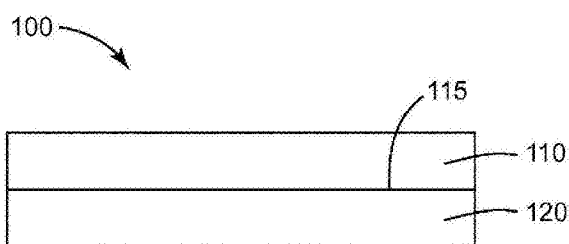
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

### (54)发明名称

制备含氟弹性体组合物和复合制品的方法

### (57)摘要

本发明公开了一种制备含氟弹性体组合物的方法,该方法包括将含氟弹性体前体组合物在环境压力条件下固化,得到基本上不含表面气泡的含氟弹性体组合物。含氟弹性体前体组合物包含过氧化物可固化的含氟聚合物、用于固化过氧化物可固化的含氟聚合物的有效量的基本上由双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物组成的过氧化物。含氟弹性体前体组合物基本上不含非氟化碳颗粒。还公开了一种基于该方法来制备复合制品的方法。



1. 一种制备含氟弹性体组合物的方法,所述方法包括将含氟弹性体前体组合物在0.9巴至1.1巴(90kPa至110kPa)范围内的压力下固化以提供所述含氟弹性体组合物,其中所述含氟弹性体前体组合物包含:

至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物;

基于所述含氟弹性体前体组合物的总重量计,1重量%至8重量%的用于固化所述至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物的过氧化物,其中所述过氧化物基本上由双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物组成,

其中所述含氟弹性体前体组合物还包含至少一种选自由以下项组成的组的填料:碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐、碱土金属碳酸盐、碱土金属硫酸盐、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、钛氧化物、硅氧化物、碱金属硅酸盐、碱土硅酸盐、氟化碳颗粒及其组合,其中所述含氟弹性体组合物基本上不含非氟化碳颗粒,所述非氟化碳颗粒是指尚未被改性以包括氟原子的元素性碳颗粒,其中所述含氟弹性体组合物具有表面,并且其中所述含氟弹性体组合物的至少95面积%的所述表面不含紧邻所述表面的具有大于0.5mm的最大直径的气泡,并且不含具有大于0.5mm的最大尺寸的表面孔洞。

2. 根据权利要求1所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述过氧化物可固化的含氟弹性体前体组合物包含含有互聚单体单元的含氟聚合物,并且其中所述单体单元包含四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、乙烯、丙烯、全氟化烷基乙烯基醚、全氟化烯丙基醚、三氟氯乙烯、氟乙烯以及三氟乙烯中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述固化所述含氟弹性体前体组合物是通过在40℃至150℃范围内的至少一个温度下加热所述含氟弹性体前体组合物实现的。

4. 根据权利要求1所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述含氟弹性体前体组合物基本上不含炭黑。

5. 根据权利要求1所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述含氟弹性体组合物基本上不含内部气泡,其中基本上不含内部气泡是指至少95体积%的内部不含具有大于0.5mm的最大直径的气泡。

6. 根据权利要求1所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述固化所述含氟弹性体前体组合物在热空气隧道中进行。

7. 根据权利要求1所述的制备含氟弹性体组合物的方法,所述方法还包括挤出所述含氟弹性体前体组合物。

8. 根据权利要求1所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述固化所述含氟弹性体前体组合物在敞口模具中进行。

9. 一种制备复合制品的方法,所述方法包括:

将含氟弹性体前体组合物的层设置在基材的至少一个表面的至少一部分上,其中所述含氟弹性体前体组合物包含:

至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物;

基于所述含氟弹性体前体组合物的总重量计,1重量%至8重量%的用于固化所述至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物的过氧化物,其中所述过氧化物基本上由双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物组成,

其中所述含氟弹性体前体组合物还包含至少一种选自由以下项组成的组的填料：碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐、碱土金属碳酸盐、碱土金属硫酸盐、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、钛氧化物、硅氧化物、碱金属硅酸盐、碱土硅酸盐、氟化碳颗粒及其组合，

其中所述含氟弹性体组合物基本上不含非氟化碳颗粒，所述非氟化碳颗粒是指尚未被改性以包括氟原子的元素性碳颗粒；以及

固化所述含氟弹性体前体组合物以提供含氟弹性体组合物，其中所述含氟弹性体组合物具有表面，并且其中所述含氟弹性体组合物的至少95面积%的所述表面不含紧邻所述表面的具有大于0.5mm的最大直径的气泡，并且不含具有大于0.5mm的最大尺寸的表面孔洞。

10. 根据权利要求9所述的制备复合制品的方法，其中所述基材包括载体膜。

11. 根据权利要求9所述的制备复合制品的方法，其中所述基材包括垫圈或管。

12. 根据权利要求9所述的制备复合制品的方法，其中所述过氧化物可固化的含氟弹性体前体组合物包含含有互聚单体单元的含氟聚合物，并且其中所述单体单元包含四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、乙烯、丙烯、全氟化烷基乙烯基醚、全氟化烯丙基醚、三氟氯乙烯、氟乙烯以及三氟乙烯中的至少一种。

13. 根据权利要求9所述的制备复合制品的方法，其中所述固化所述含氟弹性体前体组合物是通过在40℃至150℃范围内的至少一个温度下加热所述含氟弹性体前体组合物实现的。

14. 根据权利要求9所述的制备复合制品的方法，其中所述含氟弹性体前体组合物的所述固化发生在0.9巴至1.1巴(90kPa至110kPa)范围内的压力下。

15. 根据权利要求9所述的制备复合制品的方法，其中所述含氟弹性体组合物基本上不含内部气泡，其中基本上不含内部气泡是指至少95体积%的内部不含具有大于0.5mm的最大直径的气泡。

## 制备含氟弹性体组合物和复合制品的方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及含氟弹性体组合物、包含它们的复合制品及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 含氟弹性体组合物是包含交联含氟聚合物且通常还有一种或多种填料的橡胶组合物。含氟弹性体组合物可通过以下来制备：将可固化含氟聚合物与固化剂和任选的填料组合以制备可固化含氟弹性体前体组合物，随后将其固化。许多含氟弹性体组合物是通过由自由基源（即，自由基固化剂）引发的自由基固化机理来制备，诸如例如在加热时分解以生成自由基的有机过氧化物。

[0003] 过氧化物可固化的含氟弹性体前体组合物通常在压力（例如在封闭的模具中）下固化（硫化）从而防止组合物在固化过程中发泡。这种发泡通常导致成品零部件（例如，O形环、软管和垫圈）具有退化的物理特性，如果特性的退化过于严重，则这些成品零部件甚至可能变得不可用。因此，诸如热空气隧道固化或盐浴固化的连续固化方法不能进行使用，并且制造操作需要是不连续的。无论是挤出和高压固化、注塑模制或是压塑模制，成品零部件生产方法都始终涉及若干步骤。这使得使用含氟弹性体组合物生产成品零部件的成本比使用其他弹性体类型（例如，有机硅弹性体）的成本更加昂贵。

### 发明内容

[0004] 在过氧化物可固化的含氟聚合物前体组合物的固化过程中形成气泡，这是因为过氧化物固化剂的分解形成低分子量化合物（除 $O_2$ 之外），这些低分子量化合物在固化条件下蒸发，从而在无压固化过程中引起表面气泡。本发明人已经发现分解过程还会受到填料的影响，诸如例如，可能存在的炭黑。

[0005] 本发明人已经发现表面气泡的问题可通过在含氟弹性体固化过程中使用双（2,4-二氯苯甲酰）过氧化物作为过氧化物固化剂来解决，特别是如果含氟弹性体组合物基本上不含非氟化碳颗粒的话。广泛研究已表明在可商购获得的过氧化物当中，双（2,4-二氯苯甲酰）过氧化物的独特之处在于它能够提供过氧化物可固化的含氟弹性体组合物的良好固化，且其中很少形成或不形成表面气泡。

[0006] 在一个方面，本公开提供一种制备含氟弹性体组合物的方法，该方法包括将含氟弹性体前体组合物在环境压力条件下固化以提供含氟弹性体组合物，其中含氟弹性体前体组合物包含：

[0007] 至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物；

[0008] 用于固化至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物的有效量的过氧化物，其中所述有效量的过氧化物基本上由双（2,4-二氯苯甲酰）过氧化物组成，

[0009] 其中含氟弹性体组合物基本上不含非氟化碳颗粒，并且其中含氟弹性体组合物基本上不含表面气泡。

[0010] 在本公开的实施过程中使用的含氟弹性体组合物还有利地用于制造复合制品。因

此,在另一方面,本公开提供了一种制备复合制品的方法,该方法包括:在基材的至少一个表面的至少一部分上设置根据本公开的含氟弹性体前体组合物的层,以及固化含氟弹性体前体组合物以提供含氟弹性体组合物。而在另一个方面,本公开提供根据该方法制备的复合制品。

[0011] 有利地,根据本公开的方法和组合物允许连续制造各种含氟弹性体成品,这些成品当前是在批处理过程中完成的。

[0012] 如本文所用,术语“环境压力”是指在0.9至1.1巴范围内的压力。

[0013] 如本文所用,术语“非氟化碳颗粒”是指尚未被改性以包括氟原子的元素性碳颗粒(例如,炭黑颗粒)。

[0014] 如本文所用,术语“基本上不含表面气泡”意指至少95面积%的表面(优选至少99面积%的表面)不含紧邻表面的具有大于0.5mm最大直径的气泡(优选地不含大于0.3mm的气泡,更优选地不含大于0.1mm的气泡),并且不含向内延伸且由破裂气泡产生的具有大于0.5mm最大尺寸的表面孔洞(优选地不含具有大于0.3mm最大尺寸的表面孔洞,更优选地不含具有大于0.1mm最大尺寸的表面孔洞),这两种情况相结合。

[0015] 如本文所用,术语“基本上不含内部气泡”意指至少95体积%的内部(优选至少99体积%的内部)不含具有大于0.5毫米(mm)最大直径的气泡(优选地不含具有大于0.3mm最大直径的气泡,更优选地不含具有大于0.1mm最大直径的气泡)。

[0016] 如本文所用,术语“含氟聚合物”是指包含氟原子的聚合物。

[0017] 如本文所用,术语“过氧化物可固化的”意指通过有机过氧化物分解以产生自由基的可固化。

[0018] 在考虑具体实施方式以及所附权利要求书之后,将进一步理解本公开的特征和优点。

## 附图说明

[0019] 图1为根据本公开的示例性复合制品100的示意性侧视图。

[0020] 应当理解,本领域的技术人员可设计出落入本公开原理的范围和实质内的许多其他修改形式和实施例。此图可能未按比例绘制。

## 具体实施方式

[0021] 本公开提供一种在环境条件下制备含氟弹性体组合物的方法,该方法不会在含氟弹性体组合物中过量生成气泡/泡沫。该方法是基于本发明人的以下发现:过氧化物固化的含氟弹性体可使用双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物作为过氧化物源在环境条件下进行固化,而没有过量气泡形成。这种行为在被评估的易得过氧化物当中似乎是独特的。因此,在根据本公开的方法的实施过程中,经固化的含氟弹性体组合物基本上不含表面气泡。

[0022] 根据本公开的含氟弹性体组合物通常是通过在过氧化物存在下加热含氟弹性体前体组合物来制备。

[0023] 含氟弹性体前体组合物通常包括过氧化物可固化的含氟聚合物(例如,过氧化物可固化的含氟聚合物胶状物)。在一些实施例中,过氧化物可固化的含氟聚合物包含至少30重量%、至少40重量%、至少50重量%、或甚至至少60重量%的量的氟。在一些实施例中,过

氧化物可固化的含氟聚合物是全氟化的。

[0024] 过氧化物可固化的含氟聚合物通常是通过各种烯键式不饱和单体的互聚作用制备;例如,如本领域中所公知的。能够互聚以形成多量的过氧化物可固化的含氟聚合物的合适单体的例子包括:全氟化烯烃、偏二氟乙烯、非氟化烯烃、全氟化乙烯基醚(例如,全氟化烷基乙烯基醚、全氟化烷氧基烷基乙烯基醚、全氟化烯丙基醚、全氟化聚醚乙烯基醚)、三氟氯乙烯、氟乙烯、三氟乙烯及其组合,优选地与少量对于在过氧化物固化过程中生成的自由基具反应性的固化位点单体组合。本领域技术人员能够选择适当量的特定互聚单体单元以形成弹性体聚合物。因此,选择适当水平的互聚单体单元以获得含氟弹性体。

[0025] 合适的全氟化烯烃包括,例如,由式 $\text{CF}_2=\text{CFR}_f^1$ 表示的那些,其中 $\text{R}_f^1$ 是氟或具有1至4个碳原子,优选1至3个碳原子的全氟烷基。优选的例子包括四氟乙烯和六氟丙烯。

[0026] 合适的非氟化烯烃优选地是具有1至12个碳原子,更优选1至4个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。具体例子包括乙烯和丙烯。

[0027] 合适的全氟化烷基乙烯基醚包括例如, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

[0028] 合适的全氟化烷氧基烷基乙烯基醚包括例如, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

[0029] 合适的全氟化烯丙基醚包括例如, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 。

[0030] 合适的全氟化聚醚乙烯基醚包括例如,由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_p\text{OR}_f^2$ 表示的那些,其中 $\text{R}_f^2$ 是具有1至4个碳原子的全氟烷基, $m=1-4$ , $n=0-6$ ,且 $p=1-2$ 。

[0031] 优选地,过氧化物可固化的含氟聚合物具备有效量的固化位点,优选地使得其根据ASTM测试方法D1646-06TYPE A在100℃下的门尼粘度为4或更小(ML 1+10),而在一些实施例中,其根据ASTM测试方法D1646-06TYPE A在100℃下的门尼粘度为2或更小(ML 1+10)。可例如通过含有碘、溴和/或氰基基团的固化位点单体的互聚作用来引入固化位点。

[0032] 合适的基于溴和基于碘的固化位点单体包括例如,由式 $\text{CX}_2=\text{CXZ}$ 表示的化合物,其中X表示H或F,并且Z表示I、Br或 $\text{R}_f^3-\text{X}$ ,其中X表示I或Br,且 $\text{R}_f^3$ 表示全氟化的或部分全氟化的亚烷基,任选地被一个或多个链中氧(-O-)原子取代。此外,可使用非氟化溴代或碘代烯烃(例如,乙烯基溴、乙烯基碘或烯丙基碘)。在一些实施例中,固化位点单体衍生自选自以下的一种或多种化合物: $\text{CH}_2=\text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 。

[0033] 在一些实施例中,含氟聚合物中碘的重量%可在约0.2重量%至约2重量%的范围内,优选地在约0.3重量%至约1重量%的范围内。

[0034] 适用的含氮固化位点单体包括含腈的氟化烯烃和含腈的氟化乙烯基醚,诸如: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$ ;  $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ ;  $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ ; 和  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ , 其中  $L=2-12$ ;  $q=0-4$ ;  $r=1-2$ ;  $y=0-6$ ;  $t=1-4$ ; 以及  $u=2-6$ 。此类单体的代表性例子包括  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)和  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 。

[0035] 固化位点单体优选地以能够有效地实现期望结果的量掺入含氟聚合物。基于用于制备含氟聚合物的单体总摩尔数计,含氟聚合物中固化位点单体的量为至少约0.01摩尔%,还更优选至少约0.1摩尔%。含氟聚合物中固化位点单体的量优选地少于约10摩尔%,更优选地低于约5摩尔%。例如,基于用于制备含氟聚合物的单体总摩尔数计,掺入含氟聚合物的固化位点单体的量可为0.1摩尔%至5摩尔%。

[0036] 另选地,或除此之外,诸如碘原子或氰基基团的固化位点官能团可作为含氟聚合物主链的端基而存在;例如,如美国专利6,166,157 (Hung等人) 和美国专利申请公开号2010/0286329 A1 (Fukushi等人) 中所描述。

[0037] 将单体聚合以形成含氟聚合物可根据本领域中已知的聚合过程进行;例如,如在美国专利申请公开号2012/0088884 A1 (Fukushi等人) 中所描述。

[0038] 如果过氧化物可固化的含氟聚合物是全卤化的、优选是全氟化的,则它优选地含有至少50摩尔%(mol%)、至少60摩尔%,或甚至至少65摩尔%的衍生自TFE和/或CTFE,任选地包括HFP的互聚单体单元。含氟聚合物的互聚单体单元的剩余部分(例如,最多50摩尔%)优选地由一种或多种全氟化烷基乙烯基醚和/或全氟化烷氧基烷基乙烯基醚,以及约0.1摩尔%至约5摩尔%,优选约0.3摩尔%至约2摩尔%的合适的固化位点单体构成。示例性的含氟聚合物由TFE主单体单元和至少一种全氟化烷基乙烯基醚构成。在此类共聚物中,共聚的全氟化醚单元优选地占聚合物中存在的总单体单元的约10摩尔%至约50摩尔%,更优选约15摩尔%至约35摩尔%。

[0039] 如果含氟聚合物未被全氟化,则其优选地含有约5摩尔%至90摩尔%的衍生自TFE、CTFE和/或HFP的互聚单体单元,约5摩尔%至90摩尔%的衍生自VDF、乙烯和/或丙烯的互聚单体单元,最多约40摩尔%的衍生自乙烯基醚的互聚单体单元,和约0.1摩尔%至约5摩尔%,优选约0.3摩尔%至约2摩尔%的合适的固化位点单体。

[0040] 合适的全氟化聚醚烯烃包括例如,由式  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_k\text{OR}_f^4$  表示的那些,其中  $k=1-4$ , 并且  $\text{R}_f^4$  表示具有1至4个碳原子的全氟烷基。

[0041] 在全氟化聚醚与其他单体共聚之前,可使用乳化剂将其预先乳化。

[0042] 通常,含氟弹性体前体组合物包含用于固化含氟弹性体前体组合物的有效量的包括双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物的过氧化物。通常,基于含氟弹性体前体组合物的总重量计,过氧化物的量在0.1重量%至10重量%,优选1重量%至8重量%,更优选1重量%至5重量%的范围内,但也可以使用其他量。优选地,过氧化物基本上由双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物组成。即,一些另外的过氧化物,可与双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物一起被包括在内,前提条件是它们在环境条件下的固化过程中不引起过量气泡形成。优选地,基于所存在的过氧化物的总重量计,过氧化物包括至少80重量%的双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物,更优

选至少90重量%，更优选至少95重量%，更优选至少99重量%。

[0043] 填料(即，一种或多种颗粒填料)可包括在含氟弹性体前体组合物中，从而导致其在固化后包含于含氟弹性体中。填料可减少成本并且/或者改善含氟弹性体的物理特性。当存在时，基于含氟弹性体前体组合物的总重量计，填料优选地以0.1重量%至50重量%、更优选5重量%至45重量%、甚至更优选10重量%至40重量%的量存在。

[0044] 合适填料的例子包括碱金属碳酸盐(例如，碳酸钠和碳酸钾)、碱金属硫酸盐(例如，硫酸钠、硫酸钾及其组合)、碱土金属碳酸盐(例如，碳酸镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡及其组合)、碱土金属硫酸盐(例如，硫酸镁、硫酸钙、硫酸锶、硫酸钡及其组合)、碱金属氧化物(例如，氧化钠、氧化钾及其组合)、碱土金属氧化物(例如，氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡及其组合)、钛氧化物、硅氧化物(例如，二氧化硅)、碱金属硅酸盐(例如，硅酸钠)、碱土金属硅酸盐(例如，硅酸镁、水合硅酸镁(滑石)及其组合)、氟化碳颗粒(例如，氟化炭黑)及其组合。添加吸湿性填料(例如，氧化钙)可有利于减少由于水蒸汽而形成的气泡。

[0045] 优选地，含氟弹性体前体组合物基本上不含酸性填料。在一些实施例中，含氟弹性体前体组合物基本上不含酸性填料(例如，基于含氟弹性体前体组合物的总重量计，含氟弹性体前体组合物包含少于0.5重量%的酸性填料，或甚至少于0.1重量%的酸性填料)。

[0046] 为了最小化固化过程中的气泡形成，本发明人已经发现通常期望的是限制非氟化碳颗粒在含氟弹性体前体组合物中的使用，因为它们倾向于增加气泡的形成。因此，含氟弹性体前体组合物(通常还有含氟弹性体组合物)优选地基本上不含非氟化碳颗粒填料(例如，非氟化碳颗粒填料)。如本文所用，术语“基本上不含非氟化碳颗粒”意指视情况基于含氟弹性体前体组合物或含氟弹性体组合物的总重量计，含有少于5重量%、优选地少于1重量%、更优选地少于0.1重量%，或甚至不含非氟化碳颗粒。非氟化碳颗粒的例子包括热黑、灯黑、乙炔黑、炉黑和槽黑。

[0047] 含氟弹性体前体组合物可使用已知技术诸如例如，使用双辊开炼机进行配混，但可使用能够混合其组分的任何方法。

[0048] 含氟弹性体前体组合物的过氧化物固化优选地通过在40℃至150℃、优选40℃至100℃范围内的一个或多个温度下加热含氟弹性体前体组合物来进行，但这不是必需的。

[0049] 有利地，含氟弹性体前体组合物的过氧化物固化优选地在环境压力条件下进行，但也可使用更高或更高的压力。与常规方法相比，这带来若干有利的处理选项。例如，根据本公开的方法可用于制备复合制品。在一些实施例中，可将含氟弹性体前体组合物在环境压力下固化之前设置在基材的一个或多个表面的至少一部分上(例如，作为载体膜、片材或网状物上的层)。后续固化得到复合制品。现在参见图1，示例性复合制品100包括设置在基材120的表面115上的含氟弹性体组合物110的层。可以将含氟聚合物组合物可移除地结合到基材(机械地可移除而不损害基材)或牢固地结合(例如，化学结合)到基材，例如，如果其具有可与通过含氟弹性体前体组合物的过氧化物固化所生成的自由基反应的表面基团的话。可根据本公开制备的复合制品转变成其他可用的形式；例如，通过将基材从含氟弹性体组合物的层移除，任选地使用切割，以形成垫圈、片材或膜。切割或其他成形也可在过氧化物固化步骤之前进行。

[0050] 在一些实施例中，将含氟弹性体前体组合物在环境压力下固化之前放置在敞口模具中。在一些实施例中，将含氟弹性体前体组合物挤出(例如，为管/软管)，随后在环境压力

下固化。成形和/或固化含氟弹性体前体组合物的过程可以是连续的或分批的。

[0051] 本公开的精选实施例

[0052] 在第一实施例中,本公开提供一种制备含氟弹性体组合物的方法,该方法包括将含氟弹性体前体组合物在环境压力条件下固化以提供含氟弹性体组合物,其中含氟弹性体前体组合物包含:

[0053] 至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物;

[0054] 用于固化至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物的有效量的过氧化物,其中所述有效量的过氧化物基本上由双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物组成,

[0055] 其中含氟弹性体组合物基本上不含非氟化碳颗粒,并且其中含氟弹性体组合物基本上不含表面气泡。

[0056] 在第二实施例中,本公开提供根据第一实施例所述的方法,其中含氟弹性体前体组合物还包含至少一种选自由以下项组成的组的填料:碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐、碱土金属碳酸盐、碱土金属硫酸盐、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、钛氧化物、硅氧化物、碱金属硅酸盐、碱土硅酸盐、氟化碳颗粒及其组合。

[0057] 在第三实施例中,本公开提供根据第二实施例所述的方法,其中填料包含滑石。

[0058] 在第四实施例中,本公开提供根据第二或第三实施例所述的方法,其中填料包含氟化碳颗粒。

[0059] 在第五实施例中,本公开提供根据第一至第四实施例中任一项所述的方法,其中过氧化物可固化的含氟弹性体前体组合物包含含有互聚单体单元的含氟聚合物,并且其中单体单元包含四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、乙烯、丙烯、全氟化烷基乙烯基醚、全氟化烯丙基醚、三氟氯乙烯、氟乙烯以及三氟乙烯中的至少一种。

[0060] 在第六实施例中,本公开提供根据第一至第五实施例中任一项所述的方法,其中所述固化含氟弹性体前体组合物是通过在40℃至150℃范围内的至少一个温度下加热含氟弹性体前体组合物实现的。

[0061] 在第七实施例中,本公开提供根据第一至第六实施例中任一项所述的方法,其中所述含氟弹性体前体组合物的固化发生在0.9巴至1.1巴范围内的压力下。

[0062] 在第八实施例中,本公开提供根据第一至第七实施例中任一项所述的方法,其中含氟弹性体前体组合物基本上不含炭黑。

[0063] 在第九实施例中,本公开提供根据第一至第八实施例中任一项所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述含氟弹性体组合物基本上不含内部气泡。

[0064] 在第十实施例中,本公开提供根据第一至第九实施例中任一项所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述固化含氟弹性体前体组合物在热空气隧道中进行。

[0065] 在第十一实施例中,本公开提供根据第一至第十实施例中任一项所述的制备含氟弹性体组合物的方法,该方法还包括挤出含氟弹性体前体组合物。

[0066] 在第十二实施例中,本公开提供根据第一至第十实施例中任一项所述的制备含氟弹性体组合物的方法,其中所述固化含氟弹性体前体组合物在敞口模具中进行。

[0067] 在第十三实施例中,本公开提供一种制备复合制品的方法,该方法包括:

[0068] 将含氟弹性体前体组合物的层设置在基材的至少一个表面的至少一部分上,其中含氟弹性体前体组合物包含:

[0069] 至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物；

[0070] 用于固化至少一种过氧化物可固化的含氟聚合物的有效量的过氧化物，其中所述有效量的过氧化物基本上由双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物组成，

[0071] 其中含氟弹性体组合物基本上不含非氟化碳颗粒；以及

[0072] 固化含氟弹性体前体组合物以提供含氟弹性体组合物，其中含氟弹性体组合物基本上不含表面气泡。

[0073] 在第十四实施例中，本公开提供根据第十三实施例所述的制备复合制品的方法，其中基材包括载体膜。

[0074] 在第十五实施例中，本公开提供根据第十三实施例所述的制备复合制品的方法，其中基材包括垫圈或管。

[0075] 在第十六实施例中，本公开提供根据第十三至第十五实施例中任一项所述的制备复合制品的方法，其中含氟弹性体前体组合物还包含至少一种选自以下项组成的组的填料：碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐、碱土金属碳酸盐、碱土金属硫酸盐、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、钛氧化物、硅氧化物、碱金属硅酸盐、碱土硅酸盐、氟化碳颗粒及其组合。

[0076] 在第十七实施例中，本公开提供根据第十六实施例所述的制备复合制品的方法，其中填料包含滑石。

[0077] 在第十八实施例中，本公开提供根据第十六或第十七实施例所述的制备复合制品的方法，其中填料包含氟化碳颗粒。

[0078] 在第十九实施例中，本公开提供根据第十六至第十八实施例中任一项所述的制备复合制品的方法，其中过氧化物可固化的含氟弹性体前体组合物包含含有互聚单体单元的含氟聚合物，并且其中单体单元包含四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、乙烯、丙烯、全氟化烷基乙烯基醚、全氟化烯丙基醚、三氟氯乙烯、氟乙烯以及三氟乙烯中的至少一种。

[0079] 在第二十实施例中，本公开提供根据第十六至第十九实施例中任一项所述的制备复合制品的方法，其中所述固化含氟弹性体前体组合物是通过在40℃至150℃范围内的至少一个温度下加热含氟弹性体前体组合物实现的。

[0080] 在第二十一实施例中，本公开提供根据第十六至第二十实施例中任一项所述的制备复合制品的方法，其中所述含氟弹性体前体组合物的固化发生在0.9巴至1.1巴范围内的压力下。

[0081] 在第二十二实施例中，本公开提供根据第十六至第二十一实施例中任一项所述的制备复合制品的方法，其中含氟弹性体前体组合物基本上不含非氟化碳颗粒。

[0082] 在第二十三实施例中，本公开提供根据第十六至第二十二实施例中任一项所述的制备复合制品的方法，其中含氟弹性体组合物基本上不含内部气泡。

[0083] 通过以下非限制性实例，进一步说明了本公开的目的和优点，但是这些实例中引用的具体材料及其量以及其他条件和细节不应视为对本公开的不当限制。

[0084] 实例：

[0085] 除非另外指明，否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均为以重量计。

[0086] 在实例中使用以下缩写：EX=实例、CE=比较例、phr=相对每百重量份、g=克、min=分钟、hr=小时、℃=摄氏度、psi=每平方英寸磅数、MPa=兆帕和dN-m=分牛顿米、

HFP=六氟丙烯、VDF=偏二氟乙烯。

[0087] 表1(下文)列出实例中所使用的材料。

[0088] 表1

[0089]

| 材料      | 说明和来源                                                                                                                                                               |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 含氟聚合物 A | 超低粘度 HFP/VDF 过氧化物可固化的含碘的含氟聚合物，如下文标题为“含氟聚合物 A 的制备”的小节中所描述而制备。                                                                                                        |
| 含氟聚合物 B | 具有-19℃的 TR-10，并且含有 1 重量%HYDROTALCITE DHT-A（来自荷兰芬丹(Veendam, The Netherlands)的 Kisuma 化学品公司(Kisuma Chemicals bv)）填料的过氧化物可固化的含氟聚合物，以商品名 DYNEON FPO 3520 含氟弹性体得自 3M 公司。 |
| 含氟聚合物 C | 具有-40℃的 TR-10 的过氧化物可固化的含氟聚合物，以商品名 DYNEON FLUOROELASTOMER LTFE-6400Z 得自 3M 公司。                                                                                       |
| 含氟聚合物 D | 过氧化物可固化的 TFE/VDF/HFP 三元共聚物含氟聚合物，以商品名 DYNEON PEROXIDE CURE FLUOROELASTOMER FPO-3740 得自 3M 公司。                                                                        |
| 含氟聚合物 E | 含氟聚合物，以商品名 DYNEON PFE 90X 全氟弹性体可商购得自 3M 公司。                                                                                                                         |
| CaO     | 氧化钙粉末，来自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri)。                                                                                           |
| 沸石 4A   | 4 埃(0.4nm)孔尺寸沸石分子筛，以商品名 PURMOL 4ST 沸石得自瑞士 Uetikon 的 Zeochem AG（Zeochem AG, Uetikon, Switzerland）。                                                                   |
| 加工助剂    | 脂肪酸衍生物和蜡的共混物，以商品名 STRUKTOL HT290 得自俄亥俄州斯托的美国 Struktol 公司(Struktol Company of America, Stow, Ohio)                                                                   |

[0090]

|                   |                                                                                                                                    |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 过氧化物 A            | 在硅油中 50%的双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物糊剂, 以商品名 PERKADOX PD50S 得自阿克苏诺贝尔公司(Akzo-Nobel N.V)。                                                       |
| 过氧化物 B            | 在二氧化硅上 50%的 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷, 以商品名 TRIGONOX 101-50D-PD 得自阿克苏诺贝尔公司 (Akzo-Nobel N.V)。                                          |
| 过氧化物 C            | 在碳酸钙上 40%的过氧化二异丙苯粉末, 以商品名 PERKADOX BC-40B-PD 得自阿克苏诺贝尔公司(Akzo-Nobel N.V)。                                                           |
| 过氧化物 D            | 在硅油中 50%的过氧化二苯甲酰, 以商品名 LUCIDOL S-50S-PS 得自阿克苏诺贝尔公司(Akzo-Nobel N.V)。                                                                |
| 助剂                | 70%的异氰脲酸三烯丙酯(TAIC), 购自德国汉堡的莱曼与福斯公司(Lehmann & Voss & Co, Hamburg, Germany)                                                          |
| BS                | 硫酸钡, 购自德国杜伊斯堡的莎哈利本化学有限公司 (Sachtleben, Duisberg, Germany)                                                                           |
| 二氧化硅              | 5 微米白色结晶二氧化硅, 以商品名 MINUSIL-5 购自西维吉尼亚州伯克利泉的美国石英公司(US Silica, Berkley Springs, West Virginia)                                        |
| CaSil             | 3.5 微米(D <sub>50</sub> )环氧硅烷表面处理的钙硅石(Wollastonite), 以商品名 TREMIN 283-600-EST 商购得自德国弗雷兴的 Quarzwerke 公司(Quarzwerke, Frechen, Germany) |
| 滑石                | 滑石(硅酸镁), 以商品名 MISTRON VAPOR 得自法国巴黎的英格瓷公司(Imerys, Paris, France)                                                                    |
| CaCO <sub>3</sub> | 碳酸钙, 以商品名 SOCAL P2 得自比利时布鲁塞尔的索尔维公司(Solvay, Brussels, Belgium)                                                                      |
| FC                | 氟化碳颗粒, 以商品名 CARBOFLUOR 2065 得自俄克拉荷马州卡图萨的高级研究化学品公司(Advanced Research Chemicals Inc, Catoosa, Oklahoma)                              |

[0091] 含氟聚合物A的制备

[0092] 将52kg水、40g过硫酸铵和160g磷酸氢二钾的50%水溶液加入80升反应器中。将反应器抽真空,然后破坏真空,再用氮气加压至25psi (0.17MPa)。将该抽真空和加压过程重复三次。去除氧气后,将反应器加热至80℃,并用六氟丙烯、1,4-二碘八氟丁烷(可商购获得自佛罗里达州阿拉楚阿的SynQuest Labs公司(SynQuest Labs, Alachua, Florida))和十氟-3-甲氧基-4-三氟甲基-戊烷(密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri))的共混物将其加压至74psi (0.51MPa)。为了制备六氟丙烯、1,4-二碘八氟丁烷和3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基己烷(以商品名3MNOVEC HFE 7500ENGINEERED FLUID得自3M公司)的共混物,将1升的不锈钢圆筒抽真空且用氮气吹扫3次。将1,4-二碘八氟丁烷和3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基己烷添加到圆筒中后,根据所添加的1,4-二碘八氟丁烷的量来添加六氟丙烯。之后使共混物与反应器附接并使用一团氮气递送。共混物含有89.9重量%六氟丙烯、2.5重量%1,4-二碘八氟丁烷和7.6重量%3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基己烷。然后在反应器中加入偏二氟乙烯和上述的六氟丙烯、1,4-二碘八氟丁烷和3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基己烷的共混物,让反应器压力达到200psi (1.38MPa)。偏二氟乙烯和六氟丙烯、1,4-二碘八氟丁烷和3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基己烷的共混物的总体预加载量分别为800g和1536g。于450rpm下搅拌反应器。由于聚合反应中的单体消耗使得反应器压力降低,因此需将六氟丙烯、1,4-二碘八氟丁烷和3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基己烷的共混物以及偏二氟乙烯连续送入反应器以使压力保持在220psi (1.52MPa)。共混物与偏二氟乙烯的重量比为0.651,并且在进行聚合反应时未使用乳化剂。6.2小时后,停止送入单体和共混物,让反应器冷却。所得分散体具有29.7重量%的固体含量,pH为3.6。分散体粒度为323nm,分散体的总量为约76.5kg。

[0093] 为进行凝结,将19.54g 1重量份氢氧化铵和25重量份去离子水的混合物添加至942g如上所述制成的胶乳中。该混合物的pH为6.7。将该混合物添加至2320mL的5重量%氯化镁水溶液中。通过使凝结物通过粗滤布进行过滤并轻轻挤压去除多余的水份来回收屑粒。将屑粒送回凝结容器并用去离子水总共冲洗3次。在最后的冲洗和过滤后,将屑粒在130℃烘箱中干燥16小时。所得含氟聚合物生胶(含氟聚合物A)在121℃下的门尼粘度为2.5。

[0094] 按照ASTM D1646-06的A类型“Standard Test Methods for Rubber-Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)”(用于橡胶粘度、应力弛豫和早期硫化特性(门尼粘度计)的标准测试方法),通过MV 2000仪器(购自俄亥俄州阿克隆的阿尔法科技公司(Alpha Technologies, Akron, OH))使用大转子(ML 1+10)在121℃下来测定门尼粘度。结果以门尼单位报告。通过中子活化分析(NAA),含氟聚合物含有0.63重量%的碘。通过FT-IR分析,含氟聚合物含有80.2摩尔%偏二氟乙烯共聚单元和19.8摩尔%六氟丙烯。

#### [0095] 固化流变性试验

[0096] 使用未固化的混合样本,利用来自密苏里州圣路易斯的孟山都公司(Monsanto Company, Saint Louis, Missouri))的2000型孟山都可动式流变仪(Monsanto Moving Die Rheometer) (MDR),根据ASTM D5289-93a“Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters”(用无转子硫化仪测量橡胶性能硫化的标

准试验方法),在100℃、无预热、15min实耗时间和0.5度弧的条件下进行固化流变性试验。测量未达到平台期或最大扭矩( $M_H$ )时在指定的时间段内获得的最小扭矩( $M_L$ )和最大扭矩两者。还测量扭矩增大超过 $M_L$  2个单位的时间( $t_{s2}$ )、扭矩达到等于 $M_L+0.5(M_H-M_L)$ 的时间( $t'_{50}$ ),和扭矩达到 $M_L+0.9(M_H-M_L)$ 的时间( $t'_{90}$ ),以及测量 $M_L$ 和 $M_H$ 处的 $\tan(\Delta)$ 。 $\tan(\Delta)$ 等于拉伸损耗模量相对于拉伸储能模量的比率(较低的 $\tan(\Delta)$ 意指更大的弹性)。结果记录于表2中。

[0097] 后固化与物理特性测试

[0098] 将配混的样本切割成15cm×15cm×2mm的片材并在100℃下将其放置到烘箱中100℃的预热金属板上15分钟。对于任何表面气泡的目视观察进行记录并报告在表2中。使用ASTM D412“Tensile Strength Properties of Rubber and Elastomers”(橡胶和弹性体的拉伸强度特性)模具D,从固化的片材切割出用于物理特性的哑铃状物。根据ASTM D412-06a(2013)“Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension”(用于硫化橡胶和热塑性弹性体张力的标准测试方法),测试后固化样品的物理特性:拉伸强度、伸长率、100%模量和肖氏硬度A。

[0099] 一般配混工序

[0100] 将聚合物与如表2中所述的材料在双辊开炼机上配混,并按照上文的固化流变性试验和后固化与物理特性测试小节中所述内容进行测试。结果记录于表2中。

[0101] 一般配混工序

[0102] 按照一般混配工序、固化流变性试验和后固化与物理特性测试来混配和测试含氟聚合物前体组合物,如表2所报告。从比较例A-C可以看出,双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物之外的过氧化物在环境压力条件下固化后均导致被表征为至少5面积%的表面气泡的表面。在表2中,“Y”=是且“N”=否。

[0103]

表 2

| 实例                             | CE A           | CE B           | CE C           | CE D           | EX 1            | EX 2           | EX 3           | EX 4            | EX 5            | EX 6           | EX 7           | EX 8                    | EX 9           | EX 10           | EX 11           | EX 12          |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 含氟聚合物,<br>phr                  | D,<br>100      | D,<br>100      | D,<br>100      | D,<br>100      | A,<br>100       | D,<br>100      | B,<br>100      | B,<br>100       | B,<br>100       | D,<br>100      | D,<br>100      | D,<br>100               | D,<br>100      | C,<br>100       | E,<br>100       | D,<br>100      |
| 过氧化物,<br>phr                   | B,<br>5        | C,<br>5        | D,<br>6.3      | A,<br>5        | A,<br>5         | A,<br>5        | A,<br>5        | A,<br>5         | A,<br>5         | A,<br>5        | A,<br>5        | A,<br>5                 | A,<br>5        | A,<br>5         | A,<br>5         | A,<br>5        |
| 填料,<br>phr                     | 滑<br>石,<br>18  | 滑<br>石,<br>18  | 滑<br>石,<br>18  | 滑<br>石,<br>18  | BS,<br>55       | BS,<br>55      | BS,<br>55      | 二氧化<br>硅,<br>35 | 二氧化<br>硅,<br>15 | BS,<br>55      | CaSil<br>33    | CaCO <sub>3</sub><br>33 | 滑石<br>18       | 二氧化<br>硅,<br>35 | 二氧化<br>硅,<br>35 | FC<br>25       |
| 助剂的<br>phr                     | 5              | 5              | 5              | 5              | 3               | 5              | 5              | 5               | 5               | 5              | 5              | 5                       | 5              | 5               | 5               | 5              |
| 加工助剂的<br>phr                   | 1              | 1              | 1              | 1              | 1               | 1              | 1              | 1               | 1               | 1              | 1              | 1                       | 1              | 1               | 1               | 1              |
| 沸石 4A 的<br>phr                 | 8              | 8              | 8              | 0              | 8               | 8              | 8              | 8               | 8               | 8              | 8              | 8                       | 8              | 8               | 8               | 8              |
| CaO 的<br>phr                   | 1              | 1              | 1              | 0              | 1               | 1              | 1              | 1               | 1               | 1              | 1              | 1                       | 1              | 1               | 1               | 1              |
| MDR 12<br>min/100 °C           |                |                |                |                |                 |                |                |                 |                 |                |                |                         |                |                 |                 |                |
| M <sub>L</sub> dN-m<br>(lb-in) | 4.26<br>(3.77) | 4.60<br>(4.07) | 2.97<br>(2.63) | 2.81<br>(2.49) | 0.07<br>(0.062) | 4.02<br>(3.56) | 2.62<br>(2.32) | 2.46<br>(2.18)  | 4.35<br>(3.85)  | 3.67<br>(3.25) | 3.60<br>(3.19) | 4.99<br>(4.42)          | 3.92<br>(3.47) | 3.56<br>(3.15)  | 8.40<br>(7.43)  | 7.31<br>(6.47) |

[0104]

|                                 |                |                |                 |                  |                |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                  |
|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| M <sub>H</sub> dN-m<br>(lb-in)  | 4.76<br>(4.21) | 4.79<br>(4.24) | 16.05<br>(14.2) | 12.78<br>(11.31) | 9.80<br>(8.67) | 18.76<br>(16.6) | 16.16<br>(14.3) | 17.63<br>(15.6) | 28.36<br>(25.1) | 18.87<br>(16.7) | 19.55<br>(17.3) | 19.32<br>(17.1) | 19.89<br>(17.6) | 13.90<br>(12.3) | 27.91<br>(24.7) | 25.22<br>(22.32) |
| M <sub>H</sub> - M <sub>L</sub> | 0.44           | 0.17           | 11.6            | 8.82             | 9.70           | 13.1            | 12.0            | 13.4            | 21.2            | 13.4            | 14.1            | 12.6            | 14.1            | 9.11            | 17.3            | 15.85            |
| t <sub>2</sub> , min            | -              | -              | 3.49            | 0.96             | 1.10           | 0.95            | 1.10            | 1.01            | 0.93            | 0.86            | 0.77            | 0.91            | 0.77            | 0.64            | 0.49            | 1.24             |
| t'50, min                       | 1.71           | 1.21           | 6.35            | 1.43             | 1.60           | 1.60            | 1.77            | 1.71            | 1.68            | 1.58            | 1.45            | 1.77            | 1.36            | 0.91            | 0.66            | 2.41             |
| t'90, min                       | 6.11           | 2.34           | 10.4            | 3.73             | 4.50           | 4.31            | 4.58            | 4.27            | 4.48            | 4.55            | 4.41            | 4.98            | 3.70            | 2.47            | 2.80            | 6.49             |
| M <sub>L</sub> 处的 tan(Δ)        | 0.66           | 0.65           | 0.76            | 0.71             | 4.60           | 0.697           | 0.698           | 0.739           | NM              | 0.78            | 0.75            | 0.69            | 0.68            | 0.47            | 0.45            | 0.57             |
| M <sub>H</sub> 处的 tan(Δ)        | 0.65           | 0.63           | 0.21            | 0.21             | 0.40           | 0.201           | 0.171           | 0.175           | NM              | 0.21            | 0.20            | 0.20            | 0.22            | 0.20            | 0.23            | 0.17             |
| 物理特性                            |                |                |                 |                  |                |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                  |
| 拉伸强度,<br>MPa                    | -              | -              | 5.6             | 8.1              | 2.3            | 6.5             | 3.7             | 6.2             | NM              | 4.5             | 6.2             | 4.9             | 7.4             | 2.7             | 4.0             | 10.6             |
| 断裂伸长率%                          | -              | -              | 362             | 436              | 262            | 494             | 421             | 475             | NM              | 336             | 374             | 318             | 328             | 231             | 129             | 363              |
| 100%模量,<br>MPa                  | -              | -              | 2.6             | 2.8              | 1.1            | 2               | 1.1             | 1.7             | NM              | 1.9             | 2.3             | 2.4             | 3.8             | 1.8             | 3.7             | 3.5              |
| 肖氏<br>硬度 A                      | -              | -              | 56              | 62               | 48             | 64              | 44              | 50              | NM              | 46              | 42              | 42              | 59              | 52              | 59              | 62               |
| ≥95 面积%表面<br>不含<br>气泡           | N              | N              | N               | N                | Y              | Y               | Y               | Y               | Y               | Y               | Y               | Y               | Y               | Y               | Y               | Y                |

[0105]

|                                                           |                                  |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | Y                                |
|                                                           | N                                |
|                                                           | N                                |
|                                                           | N                                |
|                                                           | N                                |
| 当在 100℃下在<br>环境压力下<br>固化 15min 时<br>≥95 体积%不含<br>内部<br>气泡 | 当在 100℃下在<br>环境压力下<br>固化 15min 时 |

[0106] 以上获得专利证书的专利申请中所有引用的参考文献、专利或专利申请以一致的方式通过引用全部并入本文。在并入的参考文献部分与本专利申请之间存在不一致或矛盾

的情况下,应以前述具体实施方式中的信息为准。为了使本领域的技术人员能够实现受权利要求书保护的本公开而给定的前述说明,不应理解为对本公开的范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。

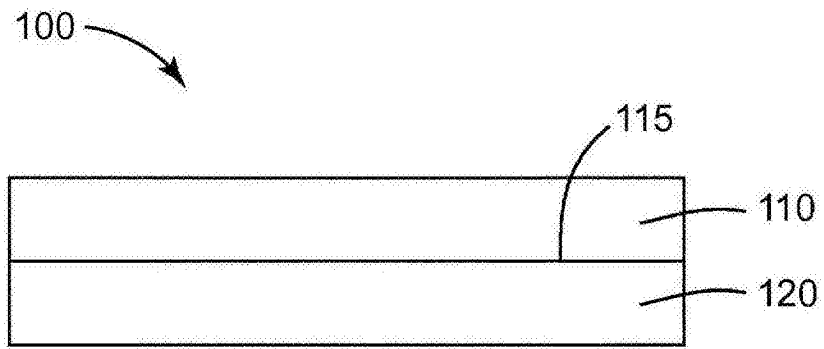


图1