

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780032531.7

[51] Int. Cl.

C08K 3/36 (2006.01)

C08F 14/18 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 9 日

[11] 公开号 CN 101528833A

[22] 申请日 2007.6.28

[21] 申请号 200780032531.7

[30] 优先权

[32] 2006.7.3 [33] IT [31] MI2006A001290

[86] 国际申请 PCT/EP2007/056477 2007.6.28

[87] 国际公布 WO2008/003634 英 2008.1.10

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.2

[71] 申请人 索尔维索莱克西斯公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 M·斯坦加 G·科米诺

M·阿尔巴诺

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 范 赤

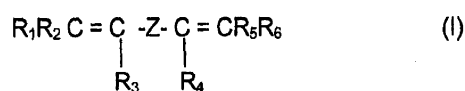
权利要求书 4 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

(全) 氟弹性体组合物

[57] 摘要

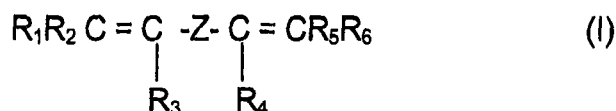
可通过过氧化物方式固化的(全)氟弹性体组合物, 相对于 100phr(全)氟弹性体, 所述组合物包含: 0.5-50phr 作为填料的硅石, 其具有根据 DIN ISO 787-9 标准测定的大于 7, 优选大于 8 的 pH 值; 0.5-10phr 作为交联剂的具有通式(I)的二烯, 其中: R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 彼此相同或不同地为 H 或 C_1-C_5 烷基; Z 选自 C_1-C_{18} 线性或支化亚烷基或亚环烷基, 任选含有氧原子, 优选至少部分氟化的或(全)氟聚氧亚烷基。



1. 可通过过氧化物方式固化的(全)氟弹性体组合物, 相对于 100 phr(全)氟弹性体, 所述组合物包含:

- 0.5 - 50 phr 作为填料的硅石, 其具有根据 DIN ISO 787-9 标准测定的大于 7, 优选大于 8 的 pH 值;

- 0.5 - 10 phr 作为交联剂的具有以下通式的二烯:



其中:

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 彼此相同或不同地为 H 或 C_1 - C_5 烷基;

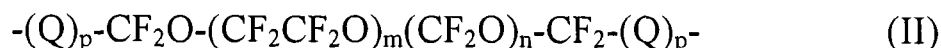
Z 选自 C_1 - C_{18} 线性或支化亚烷基或亚环烷基, 任选含有氧原子, 优选至少部分氟化的或(全)氟聚氧亚烷基。

2. 根据权利要求 1 的(全)氟弹性体组合物, 其中硅石的范围为 1 - 35 phr, 优选 3 - 25 phr。

3. 根据权利要求 1 - 2 的(全)氟弹性体组合物, 其中二烯的优选范围为 0.6 - 5 phr, 优选 0.6 - 1.8 phr, 更优选 0.9 - 1.5 phr。

4. 根据权利要求 1 - 3 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中在式(I)中, Z 为 C_4 - C_{12} , 优选 C_4 - C_8 全氟亚烷基并且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 为氢; 当 Z 为(全)氟聚氧亚烷基时, 它包含选自下列的单元: $-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF(CF_3)O-$, $-CFX_1O-$, 其中 $X_1 = F$ 、 CF_3 , $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2-CH_2CH_2O-$, $-C_3F_6O-$ 。

5. 根据权利要求 4 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中 Z 具有下式:



其中: Q 为 C_1 - C_{10} 亚烷基或氧亚烷基; p 为 0 或 1; m 和 n 为使得 m/n 之比为 0.2 - 5 的数, 并且所述(全)氟聚氧亚烷基的分子量为 300 - 10,000, 优选 700 - 2,000。

6. 根据权利要求 5 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中 Q 选自:



7. 根据权利要求 4 - 6 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中二烯具有下式:



其中 t_0 为 6 - 10 的整数。

8. 根据权利要求 1 - 7 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中(全)氟弹性体包含过氧化物交联部位。

9. 根据权利要求 8 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中过氧化物交联部位为碘和/或溴原子, 优选碘。

10. 根据权利要求 8 - 9 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中相对于聚合物的总重量, 碘和/或溴的数量为 0.001 wt% - 5 wt%, 优选 0.01 wt% - 2.5 wt%。

11. 根据权利要求 8 - 10 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中在(全)氟弹性体中碘和/或溴原子位于链中和/或末端位置。

12. 根据权利要求 1 - 11 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中(全)氟弹性体为与至少一种具有一个乙烯型不饱和键的全氟化烯烃的 TFE 共聚物。

13. 根据权利要求 12 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中在(全)氟弹性体中, 共聚单体选自:

- (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{2f}$, 其中 R_{2f} 为 C_1 - C_6 (全)氟烷基, 优选三氟甲基、三氟溴甲基、五氟丙基;

- (全)氟-氧烷基乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CFOX}_0$, 其中 X_0 为 C_1 - C_{12} 全氟氧烷基, 含有一个或多个醚基团;

- 具有以下通式的(全)氟乙烯基醚:



其中

- R''_f 具有以下含义:

- C_2 - C_6 线性或支化(全)氟烷基,

- C_5 - C_6 环状(全)氟烷基,

- C_2 - C_6 线性或支化的含有一至三个氧原子的(全)氟氧烷基,

- $X_2 = \text{F}$ 、 H 。

14. 根据权利要求 13 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中在(全)氟弹性体中, 当共聚单体为式(I-Ba)的(全)氟乙烯基醚时, 其选自下列化合物:





15. 根据权利要求 12 - 14 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中(全)氟弹性体具有以 mol%表示的下列组成:

- TFE 50 - 85%, PAVE 15 - 50%;
 - TFE 20 - 85%, MOVE 15 - 80%, 任选 PAVE 0 - 50%;
- 单体总和为 100 mol%。

16. 根据权利要求 12 - 15 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中氟化聚合物包含衍生自下列的单元: VDF, $\text{C}_3\text{-C}_8$ 氟烯烃, 任选含有氢原子、氯和/或溴和/或碘, $\text{C}_2\text{-C}_8$ 非氟化烯烃(OI)。

17. 根据权利要求 16 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中氟化聚合物具有下列组成:

- 33 - 75 mol%四氟乙烯(TFE), 优选 40 - 60%;
 - 15 - 45 mol%全氟乙烯基醚(PAVE), 优选 20 - 40%;
 - 2 - 25 mol%偏氟乙烯(VDF), 优选 15 - 20%;
 - TFE 32 - 60%, PAVE 20 - 40%; OI 10 - 40%;
- 组合物的摩尔总和为 100%。

18. 根据权利要求 17 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中在原位或与 PAVE 结合, 使用式(I-Ba)的(全)氟乙烯基醚, 乙烯基醚的总%在上述范围内。

19. 根据权利要求 1 - 18 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中氟化聚合物在链中包含衍生自式(I)的二烯的单体单元。

20. 根据权利要求 19 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中二烯的数量范围相对于聚合物为 0.01 mol% - 5 mol%。

21. 根据权利要求 1 - 20 的可固化(全)氟弹性体组合物, 任选包含选自下列的其它组分:

- 金属化合物, 相对于聚合物, 数量为 0 - 15 wt%, 选自二价金属氧化物或氢氧化物, 任选与弱酸盐结合;
- 增强填料、颜料、抗氧剂、稳定剂。

22. 根据权利要求 21 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中增强填料选自炭黑、硫酸钡、硅酸盐、半结晶(全)氟聚合物, 优选在 PTFE 或用共聚单体改性的 PTFE 之间选择。

23. 根据权利要求 1-22 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中全氟弹性体或氟弹性体聚合物在与半结晶(全)氟聚合物的混合物中, 相对于(全)氟弹性体 + 半结晶(全)氟聚合物的总干重量的 wt%, 所述半结晶(全)氟聚合物的数量为 0 wt% - 70 wt%, 优选 0 wt% - 50 wt%, 更加优选 2 wt% - 30 wt%。

24. 根据权利要求 23 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中半结晶(全)氟聚合物由四氟乙烯(TFE)均聚物或与一种或多种含有至少一个乙烯型不饱和键的单体的 TFE 共聚物构成, 数量为 0.01 mol% - 10 mol%, 优选 0.05 mol% - 7 mol%, 所述共聚单体具有一个为氢化型和氟化型的乙烯不饱和键。

25. 根据权利要求 23-24 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中氢化共聚单体选自乙烯、丙烯、丙烯酸类单体、苯乙烯类单体。

26. 根据权利要求 23-25 的可固化(全)氟弹性体组合物, 其中氟化共聚单体选自以下化合物:

- C₃-C₈ 全氟烯烃;
- C₂-C₈ 氢化氟烯烃; 全氟烷基乙烯 CH₂=CH-R_f, 其中 R_f 为 C₁-C₆ 全氟烷基;
- C₂-C₈ 氯-和/或溴-和/或碘-氟烯烃;
- (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE) CF₂=CFOR_f, 其中 R_f 为 C₁-C₆(全)氟烷基;
- (全)氟-氧烷基乙烯基醚 CF₂=CFOX, 其中 X 为: C₁-C₁₂ 烷基, 或 C₁-C₁₂ 氧烷基, 或具有一个或多个醚基团的 C₁-C₁₂(全)氟-氧烷基;
- (全)氟间二氧杂环戊烯, 优选全氟间二氧杂环戊烯。

27. 由根据权利要求 1-26 的可固化(全)氟弹性体组合物可获得的制品。

28. 根据权利要求 1-26 的可固化(全)氟弹性体组合物用于获得可在 300°C - 350°C, 优选 320°C - 350°C 的温度使用的制品的用途, 所述制品具有耐热性和密封性的改进的结合性能。

29. 由根据权利要求 1-26 的可固化(全)氟弹性体组合物可获得的固化的(全)氟弹性体组合物。

(全)氟弹性体组合物

本发明涉及具有耐热性和密封性的改进的结合性能的(全)氟弹性体组合物,所述改进的结合性能由高温,例如 300°C至最高 350°C下的压缩永久变形所示。

更具体地,本发明涉及保持改进的耐热性的(全)氟弹性体组合物,所述改进的耐热性由作为断裂应力、断裂伸长率、硬度和重量的机械性能在即使在高温,优选 320°C至 350°C下长时间(例如 70 小时)老化后仍有限的变化示出。

已知(全)氟弹性体的固化可以通过离子和/或过氧化物路线进行。

在离子固化中,将合适的固化剂,例如多羟基化合物如双酚 AF,以及促进剂,例如四烷基铵盐、磷或氨基磷盐加入到(全)氟弹性体中。在过氧化物固化中,聚合物必须包含能够在过氧化物存在下形成自由基的固化部位。为此,在聚合期间将包含碘和/或溴的固化部位单体引入到链中,例如在 USP 4,035,565、USP 4,745,165 和 EP 199,138 中所述。与所述体系二者择一地或同时地,可以使用包含碘和/或溴的链转移剂,产生碘化和/或溴化的端基,参见例如 USP 4,243,770 和 USP 5,173,553。通过过氧化物方式的固化根据已知技术,通过加入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,如二叔丁基过氧化物和 2,5-二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷等进行。

然后向固化物中加入其它化合物,例如固化助剂,其中最常用的是氰尿酸三烯丙基酯,并且优选异氰尿酸三烯丙基酯(TAIC)等;金属化合物,数量相对于聚合物为 1 wt% - 15 wt%,选自二价金属氧化物或氢氧化物,例如 Mg、Ca 等;其它常规添加剂,如无机填料、颜料、抗氧化剂、稳定剂等。

当经历高温时离子固化的(全)氟弹性体比通过过氧化物方式固化的(全)氟弹性体更稳定(高温下较高的耐热性)。实际上采用离子固化,获得了保持良好最终性能,特别是即使在高于 250°C的温度下的耐热性的制品。

通过过氧化物方式固化的(全)氟弹性体在最高至 230°C的较低温度下使用,因为在较高温度下它们显示出明显的机械性能损失。

包含碘和/或溴的(全)氟弹性体的过氧化物交联体系也已知于 USP 5,902,857 和 USP 5,948,868, 其中交联剂是具有通式 $R^1R^2C=C(R^3)-Z-C(R^4)=CR^5R^6$ (IB)的二烯。在该式中,基团 R 彼此相同或不同地为 H 或烷基;Z 为线性或支化亚烷基或亚环烷基,任选包含氧原子,优选至少部分氟化的或(全)氟聚氧亚烷基。与其中使用常规交联剂的体系相比,在这两篇专利中描述交联体系允许改进固化制品在高温的耐热性;但是在约 300°C 的温度下固化制品的机械性能存在显著下降。例如,已知为(全)氟弹性体最重要性能之一的断裂应力相对于在 300°C 热处理之前测定者下降了 85%。另外,众所周知,能够在最高至 350°C 的温度下使用的(全)氟弹性体必须具有良好的压缩永久变形性能。在上述两篇 US 专利中仅报道了在 200°C 的压缩永久变形性能。

USP 6,191,208 描述了包含具有 TFE 和全氟乙烯基醚单元的全氟弹性体及含有腈基团的固化部位单体的可交联全氟弹性体组合物;用于上述固化部位的固化体系,以及作为填料的无水硅石。在该专利中陈述,无水硅石一般为 pH 小于 7,优选为 4-5 的酸性硅石。该专利的组合物显示通过高温加热产生 HF 的倾向降低。实施例报道了在 200°C 下 336 小时测定的压缩永久变形值。但是该专利没有给出关于全氟弹性体组合物在高温,300°C 至最高 350°C 下保持机械性能和压缩永久变形的任何教导。

欧洲专利申请 EP 1,632,526 描述了用于全氟弹性体的固化过氧化物体系,其包含:

- 具有上述通式(II)的二烯,数量基于聚合物为 0.6 wt% - 1.8 wt%;
- 过氧化物,数量基于聚合物为 0.2 wt% - 1.3 wt%。

其它组分加入到固化过氧化物体系,特别提到以下那些:金属化合物;颜料;抗氧化剂;稳定剂;增强填料,其中提到炭黑、硫酸钡、硅酸盐、结晶(全)氟聚合物。实施例显示,在该专利申请中描述交联体系允许在 316°C 的温度下获得良好的耐热性以及良好的压缩永久变形值。未报道显示改进的耐热性的实施例,所述改进的耐热性由作为断裂应力、断裂伸长率、硬度和重量的机械性能在即使在高温,320°C 至 350°C 下长时间(例如 70 小时)老化后的变化示出。

需要提供具有耐热性和在下述高温下改进的压缩永久变形的改进的结合性能的固化制品,所述耐热性由作为断裂应力、断裂伸长率、硬

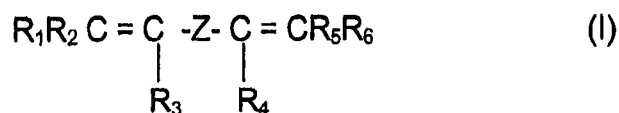
度和重量的机械性能在即使在高温，高于 300℃和最高至 350℃，优选 320℃至 350℃下长时间(例如 70 小时)老化后仍很小的变化示出。

申请人已经惊讶并出乎意料地发现，可以通过使用如下所述的特殊(全)氟弹性体组合物解决上述技术问题。

本发明的一个目的是提供可通过过氧化物方式固化的(全)氟弹性体组合物，相对于每 100 phr(全)氟弹性体，所述组合物包含：

- 0.5 - 50 phr，优选 1 - 35 phr，更优选 3 - 25 phr 作为填料的硅石，其具有根据 DIN ISO 787-9 标准测定的大于 7，优选大于 8 的 pH 值；

- 0.5 - 10 phr，优选 0.6 - 5 phr，更优选 0.6 - 1.8 phr，更加优选 0.9 - 1.5 phr 作为交联剂的具有以下通式的二烯：



其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆彼此相同或不同地为 H 或 C₁-C₅ 烷基；Z 选自 C₁-C₁₈ 线性或支化亚烷基或亚环烷基，任选含有氧原子，优选至少部分氟化的或(全)氟聚氧亚烷基。

作为硅石(二氧化硅)，可以使用任何硅石，条件是其具有大于 7，优选大于 8 的 pH 值。可用于根据本发明的组合物的硅石的实例为以下可获自市场者：Sipernat® D10、Ultrasil®360、Carplex®1120。硅石 Carplex®1120 是 pH 为 11 的结晶硅石，其中硅石数量为 90 wt%。硅石 Sipernat® D10 具有 pH 10，其中硅石滴定量为约 98 wt%。硅石 Ultrasil®360 具有 pH 9，其中硅石滴定量为约 98 wt%。

硅石优选在 1 - 35 phr，更优选 3 - 25 phr 的范围内。

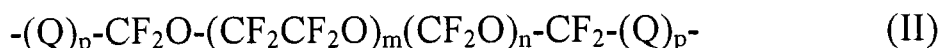
二烯交联剂优选范围为 0.6 - 5 phr，更优选 0.6 - 1.8 phr。

在式(I)的二烯中，Z 优选为 C₄-C₁₂，更优选 C₄-C₈ 全氟亚烷基；当 Z 为(全)氟聚氧亚烷基时，它可以包含选自下列的单元：

-CF₂CF₂O-， -CF₂CF(CF₃)O-， -CFX₁O-， 其中 X₁ = F、CF₃，
-CF₂CF₂CF₂O-， -CF₂-CH₂CH₂O-， -C₃F₆O-；

而 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 优选为氢。

优选 Z 具有下式：



其中 Q 为 C₁-C₁₀ 亚烷基或氧亚烷基；p 为 0 或 1；m 和 n 为使得 m/n

之比为 0.2 - 5 的数, 并且所述(全)氟聚氧亚烷基的数均分子量为 300 - 10,000, 优选 700 - 2,000。

优选二烯中-Q-选自:

$-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$, $s = 1-3$ 。

优选二烯具有下式:

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{t0}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 $t0$ 为 6 - 10 的整数。

其中 Z 为亚烷基或亚环烷基的式(I)的二烯可以根据例如 I.L. Knunyants 等在 "Izv. Akad. Nauk. SSSR", Ser. Khim., 1964(2), 384-6 中所述制备, 而包含(全)氟聚氧亚烷基序列的二烯记载于 USP 3,810,874 中。

可通过过氧化物方式采用根据本发明的交联体系固化的(全)氟弹性体为包含过氧化物交联部位的那些。优选这些部位由碘和/或溴, 优选碘原子表示。参见例如 EP 769,521 中所述的全氟弹性体。碘和/或溴原子可以沿着主链和/或作为主链的末端存在。相对于聚合物的总重量, 碘/溴的数量一般为 0.001 wt% - 5 wt%, 优选 0.01 wt% - 2.5 wt%。为了沿着链引入碘原子, 氟弹性体单体的聚合采用包含碘的合适的氟化共聚单体(固化部位单体)进行。参见例如 USP 4,745,165、USP 4,831,085、USP 4,214,060、EP 683,149。固化部位可以选自例如下列化合物:

(a) 下式的碘(全)氟烷基-全氟乙烯基醚:

$\text{I-R}_f\text{-O-CF=CF}_2$ (III)

其中 R_f 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ (全)氟亚烷基, 任选含有氯和/或醚氧原子;

例如: $\text{ICF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFICF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 等;

(b) 下式的碘-(全)氟烯烃:

$\text{I-R}'_f\text{-CF=CF}_2$ (IV)

其中 R'_f 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ (全)氟亚烷基, 任选含有氯原子;

例如: 三氟碘乙烯、1-碘-2,2-二氟乙烯、碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1、4-碘-全氟丁烯-1 等;

(c) 下式的碘-(全)氟烯烃:

$\text{CHR}_0=\text{CH-Z}_0\text{-CH}_2\text{CHR}_0\text{-I}$ (V)

其中: R_0 为 H 或 $-\text{CH}_3$; Z_0 为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 线性或支化(全)氟亚烷基, 任选含有一个或多个氧原子, 或如上定义的(全)氟聚氧亚烷基。

其它固化部位碘化共聚单体为碘全氟烷基乙烯基醚, 参见例如 USP

4,745,165 和 USP 4,564,662。

二者择一地，或除了碘化的共聚单体之外，氟弹性体可以在末端位置包含碘原子，其衍生自在氟弹性体聚合期间在反应中引入的合适的碘化链转移剂，如 USP 4,501,869 中所述。所述转移剂具有式 $R_f^A(I)_x$ ，其中 R_f^A 是 C_1 - C_{12} (全)氟烷基，任选含有氯原子，而 x 是 1 或 2。所述转移剂可以选自例如： CF_2I_2 、 $I(CF_2)_6I$ 、 $I(CF_2)_4I$ 、 CF_2CHI 、 CF_3CFICF_2I 等。对于通过加入碘化链转移剂而引入作为链端基的碘，如上所述，参见例如 USP 4,243,770 和 USP 4,943,622。

根据专利申请 EP 407,937，也可以使用碱金属或碱土金属碘化物作为链转移剂。

其它现有技术已知的链转移剂，如乙酸乙酯、丙二酸二乙酯等，可以与含有碘的链转移剂结合使用。

相对于氟弹性体的重量，在(全)氟弹性体末端位置的碘数量一般为 0.001 wt% - 3 wt%，优选 0.01 wt% - 1 wt%。参见 USP 4,035,565 和 USP 4,694,045。

另外可通过过氧化物方式固化的(全)氟弹性体也可以二者择一地或与碘结合在链中和在末端位置包含溴。链中的溴可以通过使用根据已知技术的固化部位共聚单体引入；参见例如 USP 4,035,565、USP 4,745,165、EP 199,138；或如 USP 4,501,869 中所述作为末端溴。

本发明的(全)氟弹性体为具有至少一种具有一个乙烯型不饱和键的全氟化烯烃的 TEF 聚合物。特别地共聚单体选自：

- (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE) $CF_2=CFOR_{2f}$ ，其中 R_{2f} 为 C_1 - C_6 (全)氟烷基，例如三氟甲基、三氟溴甲基、五氟丙基；

- (全)氟-氧烷基乙烯基醚 $CF_2=CFOX_0$ ，其中 X_0 为： C_1 - C_{12} 全氟氧烷基，含有一个或多个醚基团，例如全氟-2-丙氧基-丙基；具有以下通式的称为 MOVE 的(全)氟乙烯基醚：



其中

- R''_f 具有以下含义：

- C_2 - C_6 线性或支化(全)氟烷基，
- C_5 - C_6 环状(全)氟烷基，
- C_2 - C_6 线性或支化的含有一至三个氧原子的(全)氟氧烷基，

- $X_2 = F, H$ 。

当在(全)氟弹性体中共聚单体为式(I-Ba)的(全)氟乙烯基醚时, 优选其选自下列化合物:



用于可固化(全)氟弹性体的优选的单体组成如下, 以 mol%表示:

- TFE 50 - 85%, PAVE 15 - 50%;

- TFE 20 - 85%, MOVE 15 - 80%, 任选 PAVE 0 - 50%;

单体总和为 100 mol%。

本发明的氟化聚合物也可以任选包含衍生自下列的单元: VDF, C_3-C_8 氟烯烃, 任选含有氢原子、氯和/或溴和/或碘, C_2-C_8 非氟化烯烃(OI), 优选乙烯和/或丙烯。后者的实例为:

- 33 - 75 mol%四氟乙烯(TFE), 优选 40 - 60%;

15 - 45 mol%全氟乙烯基醚(PAVE), 优选 20 - 40%;

2 - 25 mol%偏氟乙烯(VDF), 优选 15 - 20%;

- TFE 32 - 60%, PAVE 20 - 40%; OI 10 - 40%;

组合物的摩尔总和为 100%。

作为优选的全氟乙烯基醚 PAVE, 可以提到(全)氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚。

在上述(全)氟弹性体组合物中, 在原位(at the place)或与乙烯基醚 PAVE 结合, 可以使用式(I-Ba)的(全)氟乙烯基醚, 条件是乙烯基醚的总%在以上对于上述含有 PAVE 的组合物所述范围内。

(全)氟弹性体也可以在链中包含衍生自少量上述通式(I)的二烯的单体单元, 如 USP 5,585,449 中所述, 一般在(全)氟弹性体中二烯的数量范围相对于聚合物为 0.01 mol% - 5 mol%。

可以任选向固化共混物中加入其它组分, 例如下列化合物:

- 金属化合物, 相对于聚合物, 数量为 0 - 15 wt%, 选自二价金属氧化物或氢氧化物, 例如 Mg、Zn、Ca 或 Pb, 任选与弱酸盐, 如 Ba、Na、K、Pb、Ca 的硬脂酸盐、苯甲酸盐、碳酸盐、草酸盐或亚磷酸盐结合;

- 其它常规添加剂, 如增强填料、颜料、抗氧剂、稳定剂等。在填

料中，可以提到炭黑、硫酸钡、硅酸盐、半结晶(全)氟聚合物，例如在 PTFE 或用共聚单体改性的 PTFE 之间选择。

可固化全氟弹性体包含全氟弹性体和固化剂。

如所述，本发明的(全)氟弹性体通过过氧化物方式固化。这根据已知技术，通过加入能够通过加热产生自由基的过氧化物进行。在最常用者中存在下列化合物：二烷基过氧化物，例如二叔丁基过氧化物和 2,5-二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷；过氧化二枯基；过氧化二苯甲酰；过苯甲酸二叔丁酯；二[1,3-二甲基-3-(过氧叔丁基)丁基]-碳酸酯。其它过氧化物体系记载于例如专利申请 EP 136,596 和 EP 410,351 中。

相对于聚合物重量，一般所用过氧化物的数量范围为 0.1 wt% - 5 wt%，优选 0.2 wt% - 3 wt%。

本发明的(全)氟弹性体的制备可以根据现有技术公知的方法通过在自由基引发剂(例如碱或铵过硫酸盐、过磷酸盐、过硼酸盐或过碳酸盐，任选含有亚铁或银盐，或其它容易氧化的金属)存在下在水乳液中共聚单体而进行。在反应介质中也存在表面活性剂，例如(全)氟烷基羧酸盐或磺酸盐(例如全氟辛酸铵)或(全)氟聚氧亚烷基的，或其它现有技术中已知的。

在聚合结束时，通过常规方法，如通过加入电解质或通过冷却而凝固来将氟弹性体与乳液分离。

二者择一地，聚合反应可以根据公知技术，以本体或悬浮法在其中存在合适的自由基引发剂的有机液体中进行。

聚合反应一般在 25°C - 150°C 的温度、最高至 10 MPa 的压力下进行。

本发明的氟弹性体的制备优选在全氟聚氧亚烷基的乳液、分散液或微乳液的存在下在水乳液中进行，如在 USP 4,789,717 和 USP 4,864,006 中所述，在此引入它们作为参考。

任选地本发明的(全)氟弹性体可以与半结晶(全)氟聚合物以(相对于(全)氟弹性体 + 半结晶(全)氟聚合物的总干重量的 wt%) 0 wt% - 70 wt%，优选 0 wt% - 50 wt%，更加优选 2 wt% - 30 wt% 的数量混合。半结晶(全)氟聚合物是指除了玻璃化转变温度 T_g 以外，还显示至少结晶熔融温度的(全)氟聚合物。半结晶(全)氟聚合物由四氟乙烯(TFE)均聚物或与一种或多种含有至少一个乙烯型不饱和键的单体的 TFE 共聚物构成，

数量为 0.01 mol% - 10 mol%，优选 0.05 mol% - 7 mol%。

所述具有乙烯不饱和键的共聚单体为氢化型和氟化型的两种。在那些氢化型的中，可以提到乙烯，丙烯，丙烯酸类单体，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，苯乙烯类单体。

在氟化的共聚单体中，可以提及以下化合物：

- C₃-C₈全氟烯烃，如六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯；
- C₂-C₈氢化氟烯烃，如氟乙烯(VF)、偏氟乙烯(VDF)、三氟乙烯、全氟烷基乙烯 CH₂=CH-R_f，其中 R_f 为 C₁-C₆全氟烷基；
- C₂-C₈氯-和/或溴-和/或碘-氟烯烃，如三氟氯乙烯(CTFE)；
- (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE) CF₂=CFOR_f，其中 R_f 为 C₁-C₆(全)氟烷基，例如 CF₃、C₂F₅、C₃F₇；
- (全)氟-氧烷基乙烯基醚 CF₂=CFOX，其中 X 为：C₁-C₁₂烷基，或 C₁-C₁₂氧烷基，或具有一个或多个醚基团的 C₁-C₁₂(全)氟-氧烷基；
- (全)氟间二氧杂环戊烯，优选全氟间二氧杂环戊烯。

PAVE，特别是全氟甲基-、全氟乙基-、全氟丙基乙烯基醚和(全)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。

任选地半结晶(全)氟聚合物被在链中含有来源于溴化和/或碘化的共聚单体的溴和/或碘原子的半结晶(全)氟聚合物的壳包覆，数量相对于半结晶(全)氟聚合物核 + 壳的基础单体单元的总摩尔数为 0.1 mol% - 10 mol%，在核中及在壳中的半结晶(全)氟聚合物可以具有不同的组成。参见 EP 1,031,606。

所述半结晶(全)氟聚合物的制备通过在全氟聚氧亚烷基的乳液、分散液或微乳液的存在下在水乳液中聚合单体而进行，根据 USP 4,789,717 和 USP 4,864,006 所述。优选该合成在全氟聚氧亚烷基微乳液的存在下进行。

当本发明的(全)氟弹性体包含半结晶(全)氟聚合物时，混合优选通过以希望的比例混合(全)氟弹性体胶乳与半结晶(全)氟聚合物胶乳，然后凝固所得的混合物来进行，如 USP 6,395,834 和 USP 6,310,142 中所述。

二者择一地半结晶(全)氟聚合物可以聚合并且随后(全)氟弹性体在(全)氟聚合物颗粒上聚合。由此获得核-壳结构。

申请人已经出乎意料和惊讶地发现，通过使用如以上在本发明的(全)氟弹性体中所定义的硅石作为填料，获得了在高于 300℃ 的高温下改进

的耐热性和改进的压缩永久变形值。另外，对于耐热性，已经出乎意料和惊讶地发现，与已知的相比，机械性能的百分比变化在本发明的(全)氟弹性体组合物中是非常小的，所述机械性能的百分比变化例如由固化制品在高温(320°C)下热处理 70 小时后的断裂应力、断裂伸长率、硬度和重量损失所示。

本发明的另一个目的还是可由本发明的可固化组合物得到的固化的(全)氟弹性体组合物。

本发明的另一个目的是可由本发明的可固化组合物得到的固化的制品。

本发明的另一个目的是根据本发明的可固化组合物用于获得可在 300°C - 350°C 的温度使用的制品的用途，所述制品具有耐热性和密封性(压缩永久变形)的改进的结合性能。

提供下列实施例用于举例说明而非限制本发明的目的。

实施例

二氧化硅 pH 的测定

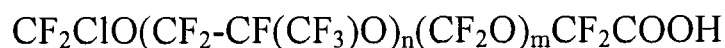
pH 根据 DIN ISO 787-9 测定。

实施例1

聚合

在排空后，在 22 升装配有以 460 rpm 工作的搅拌器的钢高压釜中引入 14.5 升去离子水和 145 ml 通过混合以下物质获得的微乳液：

- 32 ml 平均分子量为 600 g/mol 的全氟聚氧亚烷基，具有下式的酸端基：

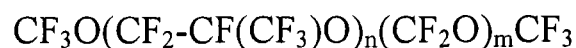


其中 $n/m = 10$ ；

- 32 ml 30 vol% NH_3 的水溶液；

- 62 ml 去离子水；

- 19 ml 平均分子量为 450 g/mol 并且具有下式的 Galden® D02：



其中 $n/m = 20$ 。

然后将高压釜加热到 80°C 并且在全部反应时间内保持在所述温度。然后在高压釜中引入 35 g 的 1,4-二碘全氟丁烷($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$)。

然后进料具有下列摩尔组成的单体混合物：

- 四氟乙烯(TFE) 35%;
 - 全氟甲基乙烯基醚(MVE) 65%;
- 以便使压力达到 25 巴相对压力(rel) (2.5 MPa)。

然后在高压釜中引入:

- 0.7 g 作为引发剂的过硫酸铵(APS);
- 18 g 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的二烯。

二烯以 20 份加入, 每份为 0.9 g, 聚合起始时开始加入并且在单体转化率每增加 5%时加入。

在整个聚合持续期间通过进料具有下列摩尔组成的混合物来保持压力恒定在 25 巴相对压力(rel) (2.5 MPa): 四氟乙烯(TFE) 60%, 全氟甲基乙烯基醚(MVE) 40%。

在 160 分钟反应之后, 对应 100%单体转化率, 使高压釜冷却并排出乳液。

如此获得的乳液具有等于 290 g 聚合物/kg 胶乳的浓度, 并且用于本发明的实施例和对比例中。

通过将胶乳滴入硝酸溶液而使其凝固。将获得的聚合物在 90℃的空气循环烘箱中干燥 16 小时。

将干燥的聚合物与下列成分混合:

- 具有 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的二烯;
- 2,5-二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷 Luperox®101;
- 硅石;
- 任选的其它填料;

各自的数量(phr)示于根据本发明的实施例和对比例的表 1 和 2 中。

将如此获得的共混物在 170℃模塑 10 分钟, 然后在表 1 和 2 所示的条件下表征。

在表中 Austin® Black 和 Sevacarb®MT-LS 是表示炭黑型增强填料的商 品名。

在实施例 7 中, 对比例(表 2) Ultrasil®VN2 为 pH 小于 7 的商品硅石, pH 由上述方法测定。

在实施例 8 中, 对比例(表 2) Ultrasil®VN3 为 pH 小于 7 的商品硅石, pH 由上述方法测定。

在表 2 中, 术语“n.d.”表示所涉及参数的值未能测出: 样品在进行

测试的条件下降解。

申请人另外还发现，如果使用不具有本发明特性的硅石，则获得的全氟弹性体不能在高于 300℃ 的温度下使用，参见实施例 7 对比例。还发现该全氟弹性体的机械性能和压缩永久变形在所述条件下不能测定，因为样品降解。

表1

组成 phr	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6 对比例
聚合物 实施例1 二烯 Luperox®101 Carplex®1120 (SiO ₂) Spermat®D10 (SiO ₂) ZnO Austir® Black Sevacarb®MT-LS	100 1.5 1.0 10 - - - -	100 1.5 1.0 - 10 - - -	100 1.5 1.5 - 25 - - -	100 1.5 0.7 - 5 - - -	100 1.5 0.7 - - 5 8 7
后处理之后的机械性能: 8小时梯度+16小时在 290°C (ASTM D412C)					
断裂应力 (MPa) 断裂伸长率 (%) 硬度 (肖氏A)	14.2 301 68	12.3 275 67	19.0 150 91	9.2 350 55	16.5 224 70
热处理: 70小时在 320°C (ASTM D573)					
Δ%断裂应力 Δ%断裂伸长率 Δ硬度 (肖氏A) Δ%重量	-40 +48 -2 -1.8	-41 +51 -2 -2.8	-40 +50 -4 -3.1	-35 +45 -3 -2.8	-65 +128 -7 -4.7
压缩永久变形: 70小时在 316°C (ASTM D395 方法 B)					
O-环 #214	41	40	50	49	70
压缩永久变形: 70小时在 320°C (ASTM D395 方法 B)					
O-环 #214	65	57	65	65	86

表2

组成 phr	实施例7对比例	实施例8对比例	实施例9	实施例10	实施例11
聚合物实施例1	100	100	100	100	100
二烯	15	1.5	1.5	0.9	1.5
Luperox®101	15	1.0	1.0	1.5	1.0
Ultrasil®VN2 (SiO ₂)	15	-	-	-	-
Ultrasil®VN3 (SiO ₂)	-	10	-	-	-
Carplex®1120 (SiO ₂)	-	-	-	-	-
Sipemat®D10 (SiO ₂)	-	-	12	15	15
ZnO	-	-	3	-	-
Sevacarb®MT-LS	-	-	5	-	-
后处理之后的机械性能: 8小时梯度+16小时在 290°C (ASTM D412C)					
断裂应力 (MPa)	19.0	19.0	14.4	16.8	13.9
断裂伸长率 (%)	202	237	257	236	220
硬度 (肖氏A)	79	71	77	72	76
热处理: 70小时在 320°C (ASTM D573) (° 未能测出)					
Δ% 断裂应力	n.d.*	n.d.	-40	-33	-38
Δ% 断裂伸长率	n.d.	n.d.	+49	+40	+48
Δ 硬度 (肖氏A)	n.d.	n.d.	-4.0	-2.0	-1.0
Δ% 重量	n.d.	n.d.	-3.0	-2.5	-2.5
压缩永久变形: 70小时在 316°C (ASTM D395 方法 B)					
O-环 #214	n.d.	n.d.	60	40	49
压缩永久变形: 70小时在 320°C (ASTM D395 方法 B)					
O-环 #214	n.d.	n.d.	68	56	56