



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1712447 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200510079072.0

(56) 对比文件

(22) 申请日 2005.06.22

EP 1 038 914 A, 2000.09.27, 全文.

EP 1 550 509 A, 2002.08.14, 全文.

(30) 优先权数据

MI2004A001252 2004.06.22 IT

审查员 刘瑶

(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 G·科米诺 M·阿尔巴诺

M·阿波斯托洛

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘元金 段晓玲

(51) Int. Cl.

C08L 27/12(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08K 5/14(2006.01)

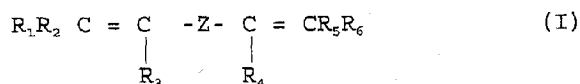
权利要求书 3 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

全氟弹体组合物

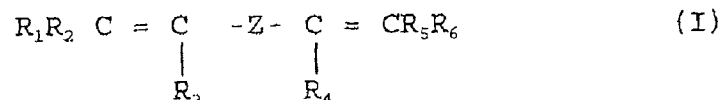
(57) 摘要

一种采用过氧化物方法可固化的全氟弹体交联系统,它包括:具有下述通式的双烯烃作为一种交联剂:式中: R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 ,彼此相同或不同,是H或 C_1 - C_5 烷基; Z 是 C_1 - C_{18} 直链或支链亚烷基或亚环烷基,任选地含有氧原子,或者是(全)氟聚氧化烯基;以重量百分数表示的双烯烃量是以聚合物总量计是0.6-1.8重量%;用于过氧化物固化的通过加热能产生基的过氧化物,其量是以聚合物计0.2-1.3重量%。



1. 一种采用过氧化物方法可固化的全氟弹体交联系统, 该全氟弹体在高的温度, 高于 300℃, 直到 350℃ 下具有改进的耐热性, 所述交联系统包括:

- 一种具有下述通式的双烯烃作为交联剂:



式中:

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

Z 是 C_1 - C_{18} 直链或支链亚烷基或亚环烷基, 它任选地含有氧原子, 或者是全氟聚氧化烯基;

以重量百分数表示的双烯烃量是以总聚合物计 0.6-1.8%;

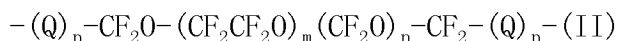
- 用于过氧化物固化的通过加热能产生基团的过氧化物, 其量是以聚合物计 0.2-1.3 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的交联系统, 其中双烯烃式 (I) 中, Z 是 C_4 - C_{12} 全氟亚烷基, 或者是全氟聚氧化烯基, 含有选自如下的单元:

$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CFX}_1\text{O}-$, 其中 $X_1 = \text{F}$ 、 CF_3 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$;

而 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 是氢。

3. 根据权利要求 2 所述的交联系统, 其中 Z 具有下式:



式中: Q 是 C_1 - C_{10} 亚烷基或氧化烯基; P 是 0 或 1; m 和 n 是使 m/n 的比值为 0.2-5 的数, 所述的全氟聚氧化烯基的数均分子量是 300-10000。

4. 根据权利要求 3 所述的交联系统, 其中 Q 选自:



5. 根据权利要求 1-4 所述的交联系统, 其中双烯烃的量是以该聚合物计 0.9-1.5 重量%; 过氧化物的量是以该聚合物计 0.4-0.8 重量%。

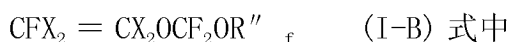
6. 根据权利要求 1-5 所述的交联系统, 其中采用过氧化物方法可固化的全氟弹性体含有碘, 或溴, 或碘和溴, 作为自由基化学作用位点。

7. 根据权利要求 1-6 所述的交联系统, 其中采用过氧化物方法可固化的全氟弹体是有至少一种全氟化烯烃的四氟乙烯共聚物, 该烯烃有一个烯属不饱和键。

8. 根据权利要求 7 所述的交联系统, 其中在所述共聚物中, 共聚单体选自:

$-\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{2f}$ 全氟烷基乙烯基醚, 式中 R_{2f} 是 C_1 - C_6 全氟烷基;

$-\text{CF}_2 = \text{CFOX}_0$ 全氟-烷氧基乙烯基醚, 其中 X_0 是含有一个或多个醚基团的 C_1 - C_{12} 全氟烷氧基; 具有下式的全氟乙烯基醚, :



$-\text{R}''_f$ 具有下述意义:

$-\text{C}_2$ - C_6 直链或支链全氟烷基,

$-\text{C}_5$ - C_6 环全氟烷基,

- 含有 1-3 个氧原子的 C_2 - C_6 直链或支链全氟氧烷基,

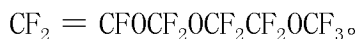
$-X_2 = F, H$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的交联系统, 其中式 (I-B) 的全氟乙烯基醚具有下式:



式中 $Y = F, OCF_3$; X_2 如上述所定义。

10. 根据权利要求 9 所述的交联系统, 其中全氟乙烯基醚具有下式:



11. 根据权利要求 1-10 所述的交联系统, 其中采用过氧化物方法可固化的全氟弹体的单体组合物如下, 以摩尔%表示:

四氟乙烯 50-85%, 全氟烷基乙烯基醚 15-50%;

四氟乙烯 50-85%, 式 (I-B) 的全氟乙烯基醚 15-50%;

单体的和是 100 摩尔%。

12. 根据权利要求 1-11 所述的交联系统, 其中该全氟弹体还任选地含有由 1, 1-二氟乙烯、任选地含有一个或多个选自氢、氯、溴、碘的原子的 C_3-C_8 氟烯烃、 C_2-C_8 非氟化烯烃得到的单元。

13. 根据权利要求 12 所述的交联系统, 其中这种单体组合物如下:

A)

-33-75 摩尔%四氟乙烯;

-15-45 摩尔%全氟乙烯基醚;

-2-25 摩尔%偏氟乙烯;

B)

- 四氟乙烯 32-60%, 全氟烷基乙烯基醚 20-40%; C_2-C_8 非氟化烯烃 10-40%;

组合物 A) 和 B) 的摩尔之和分别是 100%。

14. 根据权利要求 1-13 所述的交联系统, 其中该全氟弹体在其链中含有由通式 (I) 双烯烃得到的单体单元, 其双烯烃在全氟弹体中的量是以该聚合物计 0.01-5 摩尔%。

15. 根据权利要求 1-14 所述的交联系统, 其中该全氟弹体含有半结晶全氟聚合物, 其量是以全氟弹体 + 半结晶全氟聚合物总干重计 0-70 重量%。

16. 根据权利要求 15 所述的交联系统, 其中半结晶全氟聚合物是由四氟乙烯均聚物组成的, 或者是由四氟乙烯共聚物组成的, 该共聚物含有一种或多种含有至少一个烯属类不饱和键的单体, 其单体量是以单体摩尔总量计 0.01-10 摩尔%。

17. 根据权利要求 16 所述的交联系统, 其中半结晶全氟聚合物的有烯属不饱和键的共聚单体是被氢化和氟化的。

18. 根据权利要求 17 所述的交联系统, 其中具有烯属不饱和键的氢化共聚单体选自乙烯、丙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙基己酯和苯乙烯。

19. 根据权利要求 17 所述的交联系统, 其中具有烯属不饱和键的氟化共聚单体选自:

- C_3-C_8 全氟烯烃;

- C_2-C_8 氢化氟烯烃;

- 一种或多种下述氟化共单体: C_2-C_8 氯-氟烯烃, C_2-C_8 溴-氟烯烃, C_2-C_8 碘-氟烯烃;

- $CF_2 = CFOR_f$ 全氟烷基乙烯基醚, 其中 R_f 是 C_1-C_6 全氟烷基;

-CF₂ = CFOX 全氟烷氧基乙烯基醚, 其中 X 是 C₁-C₁₂ 烷基, 或 C₁-C₁₂ 烷氧基, 或 C₁-C₁₂ 全氟烷氧基, 它有一个或多个醚基团;

- 全氟间二氧杂环戊烯。

20. 根据权利要求 15-19 所述的交联系统, 其中半结晶全氟聚合物的共聚单体选自全氟烷基乙烯基醚和全氟间二氧杂环戊烯。

21. 根据权利要求 15-20 所述的交联系统, 其中半结晶全氟共聚物涂有半结晶全氟聚合物的壳, 该半结晶全氟聚合物在其链中含有由溴化共聚单体、碘化共聚单体、溴化共聚单体和碘化共聚单体衍生的溴原子或碘原子, 或溴和碘原子, 其量是以半结晶全氟聚合物芯 + 壳的基本单体单元总摩尔计 0.1-10 摩尔%, 芯与壳的半结晶全氟聚合物是不同的组合物。

22. 使用权利要求 1-21 所述的交联系统, 采用过氧化物方法固化的全氟弹体。

23. 使用根据权利要求 22 所述的固化全氟弹体得到的制品。

全氟弹体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及全氟弹体组合物,该组合物在高温,甚至直到 350℃,优选地直到 340℃下具有改进的耐热性。

背景技术

[0002] 人们知道,采用离子化方法或使用过氧化物可以进行全氟弹体的固化。在离子固化过程中,适当的固化剂与促进剂一起加到全氟弹体中,所述的固化剂例如是羟基化合物,像双酚 AF,所述的促进剂例如是四烷基铵盐、磷鎓或氨基磷鎓盐。在过氧化物固化过程中,聚合物应该含有在过氧化物存在下能形成基的固化位点。由于这个原因,在聚合反应期间,含有碘和 / 或溴的固化位点单体加入这种链中,如像专利 US 4 035 565、US 4 745 165 和 EP 199 138 所述,或者选择性地,或者与指出的系统同时地,可以使用含有碘和 / 或溴的链转移剂,得到碘化和 / 或溴化末端基,例如参见 US 4 243 770 和 US 5 173553。根据已知的技术,加入通过加热能产生基的过氧化物,例如过氧化二烷基,像过氧化二叔丁基和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己烷等,可以进行采用过氧化物方法的固化。

[0003] 然后,往固化化合物加入其他的组分,例如:

[0004] - 固化助交联剂,其中最常使用的是氰尿酸三烯丙酯,优选地异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)等;

[0005] - 金属化合物,其量是以聚合物计 1-15 重量%,它选自二价金属氧化物或氢氧化物,例如像 Mg、Ca 等;

[0006] - 其他一般添加剂,例如无机填料、颜料、抗氧化剂、稳定剂等。

[0007] 当经受高温时,采用离子方法固化的全氟弹体比采用过氧化物方法固化的全氟弹体更稳定(在高温下具有更高的耐热性)。事实上,采用离子固化方法,得到固化的物品还保持良好的最终性能,甚至在温度高于 250℃时耐热性尤其如此。

[0008] 采用过氧化物方法固化的全氟弹体由于在较高的温度下会明显失去其机械性能,所以在较低的温度下,直到 230℃可以使用它们。因此,按照现有技术,采用过氧化物固化方法不可能获得耐热性高于 230℃的全氟弹体。

[0009] 由专利 US 5 902 857 和 US 5 948 868 还知道,含有碘和 / 或溴的全氟弹体的过氧化物交联系统,其中交联剂是通式 $R_1^I R_2^I C = C(R_3^I) - Z - C(R_4^I) = C R_5^I R_6^I$ 的双烯烃,式中基 R 彼此相同或不同,是 H 或烷基;Z 是直链或支链亚烷基或亚环烷基,它们任选地含有氧原子,优选地至少部分地被氟化,或者是(全)氟聚氧化烯基。

[0010] 与使用通常交联剂的系统相比,所述的系统能改善在高温下的耐熟性。但是,在温度约 300℃时,甚至使用这些交联系统,其机械性能也会明显下降。例如,如人们所知,断裂应力是全氟弹体其中一个最重要的性能,相对于热处理前的产品,它损失 85%。此外,人们熟知,在温度直到 350℃下使用时,全氟弹体应该具有良好的压缩变形性能。在上述两个提到的 US 专利中,只是报告在温度 200℃下的压缩变形性能。

[0011] 此外,人们知道氟含量高的全氟弹体,由于在其主链中通常不含有 VDF 单元,所以

不能采用离子固化方法进行固化。因此,只是采用过氧化物方法才能得到交联的全氟弹体。

[0012] 因此,在需要高耐化学性与在高的温度(高于 300℃并且直到 350℃)下的高耐热性相结合的应用领域中,人们意识到需要能获得具有这种性能结合的固化物品。

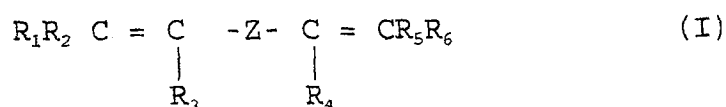
[0013] 本申请人令人惊奇而出乎意料地发现了,采用使全氟弹体固化的特定过氧化物系统有可能解决上述技术问题。

发明内容

[0014] 本发明的目的是一种交联系统,或使采用过氧化物方法可固化的全氟弹体交联的组合物,该全氟弹体在高的温度(高于 300℃,直到 350℃)下具有改进的耐热性,所述的系统包括:

[0015] - 一种具有下述通式的双烯烃作为交联剂:

[0016]



[0017] 式中:

[0018] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 ,彼此相同或不同,是 H 或 C_1 - C_5 烷基;

[0019] Z 是 C_1 - C_{18} 直链或支链亚烷基或亚环烷基,它任选地含有氧原子,优选地至少部分被氟化,或者是(全)氟聚氧化烯基;

[0020] 以重量百分数表示的双烯烃量是 0.6-1.8%;

[0021] - 用于过氧化物固化的通过加热能产生基团的过氧化物,其量是以聚合物计 0.2-1.3 重量%。

[0022] 在双烯烃式(I)中,Z 优选地是 C_4 - C_{12} ,更优选地 C_4 - C_8 全氟亚烷基;Z 是(全)氟聚氧化烯基时,它可以含有选自如下的单元:

[0023] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CFX}_1\text{O}-$,其中 $\text{X}_1 = \text{F}$ 、 CF_3 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$;

[0024] 而 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 优选地是氢。

[0025] 优选地,Z 具有下式:

[0026] $-(\text{Q})_p-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-(\text{Q})_p-$ (II)

[0027] 式中:Q 是 C_1 - C_{10} 亚烷基或氧化烯基;p 是 0 或 1;m 和 n 是使 m/n 的比值为 0.2-5 的数,所述的(全)氟聚氧化烯基的数均分子量是 300-10000,优选地 700-2000。

[0028] 优选地,双烯烃中 Q 选自:

[0029] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$, $s = 1-3$ 。

[0030] 例如根据 I. L. Knunyants 等人在“*Izv. Akad. Nauk. SSSR*”, Ser. Khim., 1964(2), 384-6 中所述的制备方法,可以制备式(I)双烯烃,其中 Z 是亚烷基或亚环烷基,同时专利 US 3 810 874 描述了含有(全)氟聚氧化烯嵌段的双烯烃。

[0031] 优选双烯烃的量是以该聚合物计 0.9-1.5 重量%。

[0032] 优选过氧化物的量是以该聚合物计 0.4-0.8 重量%。

[0033] 采用有本发明交联系统的过氧化物方法可固化的全氟弹体,是含有碘和/或溴,优选地碘作为自由基化学作用位点的全氟弹体。所述的采用过氧化物方法可固化的全氟弹

体例如是 EP 769 521 描述的那些全氟弹体。

[0034] 采用过氧化物方法可固化的全氟弹体的碘含量通常是以总聚合物重量计 0.001-5 重量%，优选地 0.01-2.5 重量%。碘原子可沿着链和 / 或在末端位置存在。

[0035] 沿着链加入碘原子时，让这种氟弹体的基本单体与含有碘的适当氟化共聚单体（固化 - 位点单体）进行共聚作用，例如参见专利 US 4 745165、US 4 831 085、US 4 214 060、EP 683 149。所述含有碘的氟化共聚单体例如选自下述化合物：

[0036] (a) 下式碘（全）氟烷基 - 全氟乙烯基醚：

[0037] $I-R_f-O-CF=CF_2$ (III)

[0038] 式中 R_f 是任选地含有氯和 / 或其他氧原子的 C_1-C_{12} （全）氟亚烷基；

[0039] 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；

[0040] (b) 下式碘 -（全）氟烯烃：

[0041] $I-R'_f-CF=CF_2$ (IV)

[0042] 式中 R'_f 是任选地含有氯原子的 C_1-C_{12} （全）氟亚烷基；例如碘三氟乙烯、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；

[0043] (c) 下式碘 -（全）氟烯烃：

[0044] $CHR_o=CH-Z_o-CH_2CHR_o-I$ (V)

[0045] 式中： R_o 是 H 或 $-CH_3$ ； Z_o 是任选地含有一个或多个氧原子的 C_1-C_{18} 直链或支链（全）氟亚烷基，或者如上所述的（全）氟聚氧化烯基。

[0046] 其他固化 - 位点碘化共聚单体是碘氟烷基乙烯基醚，参见专利 US 4745 165 和 US 4 564 662。

[0047] 可选择地，或者除了碘化共聚单体外，氟弹体在末端位置可以含有碘原子，它是由适当的碘化链转移剂衍生的，而这种链转移剂是在聚合物制备期间加入反应介质中的，如专利 US 4 501 869 所述。所述的转移剂具有式 $R_f^A(I)_x$ ，其中 R_f^A 是任选地含有氯原子的 C_1-C_{12} （全）氟烷基，而 x 是 1 或 2。所述的转移剂可选自例如 CF_2I_2 、 $I(CF_2)_6I$ 、 $I(CF_2)_4I$ 、 CF_2CH_2I 、 CF_3CFICF_2I 等。

[0048] 如上所述，通过加入碘化链转移剂，使碘作为链端基加入，例如参见专利 US 4 243 770 和 US 4 943 622。

[0049] 根据专利申请 EP 407 937，还可能使用碱金属或碱土金属碘化物作为链转移剂。

[0050] 与含有碘的链转移剂一起，可以采用在现有技术中已知的其他链转移剂，如乙酸乙酯、丙二酸二乙酯等。

[0051] 在全氟弹体末端位置中的碘量一般是以含氟弹体计 0.001-3 重量%，优选地 0.01-1 重量%。参见专利 US 4 035 565 和 US 4 694 045。

[0052] 此外，采用过氧化物方法可固化的全氟弹体，在链中和在末端位置或者还可以含有溴，或者可以含有碘和溴。根据已知的技术，可以在链中加入溴；例如参见专利 US 4 035 565、US 4 745 165、EP 199 138；或者作为末端溴，如专利 US 4 501 869 所描述的。

[0053] 全氟弹体是 TFE 共聚物，它有至少一个全氟化烯烃，而该烯烃有一个烯属类不饱和键，优选地末端烯属类不饱和键。特别在所述共聚物中，这种共聚单体选自：

[0054] $-CF_2=CFOR_{2f}$ （全）氟烷基乙烯基醚（PAVE），式中 R_{2f} 是 C_1-C_6 （全）氟烷基，例如

三氟甲基、溴三氟甲基、五氟丙基；

[0055] $-\text{CF}_2 = \text{CFOX}_0$ (全) 氟-烷氧基乙烯基醚, 其中 X_0 是含有一个或多个醚基团的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ (全) 氟烷氧基, 例如全氟-2-丙氧基-丙基; 称作 MOVE 的 (全) 氟乙烯基醚, 具有下式:

[0056] $\text{CFX}_2 = \text{CX}_2\text{OCF}_2\text{OR}''_f$ (I-B)

[0057] 式中

[0058] $-\text{R}''_f$ 具有下述意义:

[0059] $-\text{C}_2\text{-C}_6$ 直链或支链 (全) 氟烷基,

[0060] $-\text{C}_5\text{-C}_6$ 环 (全) 氟烷基,

[0061] - 含有 1-3 个氧原子的 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 直链或支链 (全) 氟烷基,

[0062] $-\text{X}_2 = \text{F}, \text{H}$

[0063] 优选地, 式 (I-B) 的 (全) 氟乙烯基醚具有下式:

[0064] $\text{CFX}_2 = \text{CX}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}$ (II-B)

[0065] 式中 $\text{Y} = \text{F}, \text{OCF}_3$; X_2 如上述所定义。

[0066] 下式全氟乙烯基醚是更优选的:

[0067] $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (MOVE1)

[0068] $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (MOVE2)

[0069] 优选的基本单体组合物如下, 以摩尔%表示:

[0070] TFE 50-85%, PAVE 15-50%;

[0071] TFE 50-85%, MOVE 15-50%;

[0072] 单体的和是 100 摩尔%。

[0073] 采用有本发明交联系统的过氧化物方法可固化的全氟弹体, 还可以任选地含有由 VDF、任选地含有氢原子、氯和 / 或溴和 / 或碘的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 氟烯烃、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 非氟化烯烃 (01) 得到的单元。在这种情况下, 得到了 (全) 氟弹体。含有所述共聚单体的氟弹体组合物的实例如下:

[0074] A)

[0075] 33-75 摩尔%四氟乙烯 (TFE), 优选地 40-60%;

[0076] 15-45 摩尔%全氟乙烯基醚 (PAVE), 优选地 20-40%;

[0077] 2-25 摩尔%偏氟乙烯 (VDF), 优选地 15-20%;

[0078] B)

[0079] TFE 32-60%, PAVE 20-40%; 01 10-40%;

[0080] 组合物 A) 和 B) 的摩尔之和分别是 100%。

[0081] 在上述的组合物中, 在这种情况下或与 PAVE 乙烯基醚结合时, 可使用 (全) 氟乙烯基醚 MOVE, 其条件是总乙烯基醚%应分别在所指出组合物 A) 和 B) 限内。在组合物 A) 和 B) 中, 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。

[0082] 根据专利 US 5 585 449, 这些全含氟弹体在其链中还可以含有由少量上述通式 (I) 双烯烃得到的单体单元, 在全含氟弹体中双烯烃的量一般是以聚合物计 0.01-5 摩尔%。

[0083] 根据已知的技术,添加因加热而能产生基的过氧化物,采用过氧化物方法进行固化。最通常使用的过氧化物是:过氧化二烷基,例如像过氧化二-叔丁基和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷;过氧化二枯基;过氧化二苯甲酰基;过苯甲酸二叔丁酯;二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁基]-碳酸酯。其他过氧化物系统例如在专利申请 EP136 596 和 EP 410 351 中描述过。

[0084] 然后,往这种固化化合物添加其他组分,例如下述组分:

[0085] -金属化合物,其量是以该聚合物计 0-15 重量%,优选地 2-10 重量%,它选自二价金属氧化物或氢氧化物,例如像 Mg、Zn、Ca 或 Pb 的金属氧化物或氢氧化物,它任选地与弱酸盐化合,如 Ba、Na、K、Pb、Ca 的硬脂酸盐、苯甲酸盐、碳酸盐、草酸盐、亚磷酸盐;

[0086] -其它的通常添加剂,如增强填料、颜料、抗氧化剂、稳定剂等。填料中可以提到炭黑、硫酸钡、硅酸盐、半结晶(全)氟聚合物,例如选自 PTFE 或用共聚单体改性的 PTFE。

[0087] 根据现有技术中熟知的方法,在自由基引发剂(例如碱金属或铵的过硫酸盐、过磷酸盐、过硼酸盐或过碳酸盐),任选地与亚铁盐或银盐,或其他易氧化金属的存在下,通过单体含水乳液共聚反应可以制备本发明的全氟弹体。在这种反应介质中还有表面活性剂,例如像(全)氟烷基羧酸酯或磺酸酯(例如全氟辛酸铵),或(全)氟聚氧化烯羧酸酯或磺酸酯,或在现有技术中已知的其它表面活性剂。

[0088] 在聚合反应结束时,可采用通常的方法,例如采用添加电解质或采用冷却的凝结方法,将含氟弹体与乳液分离。

[0089] 或者,根据熟知的技术,可以在有适当自由基引发剂的有机液体中,进行本体或悬液聚合反应。

[0090] 进行聚合反应的温度一般是 25-150°C、压力是直到 10MPa。

[0091] 根据专利 US 4 789 717 和 US 4 864 006,本文将这些专利作为参考文献加以引用,优选地在含水乳液中,在全氟聚-氧化烯乳液、分散体或微乳液存在下,制备本发明氟弹体。

[0092] 任选地,本发明的全氟弹体含有半结晶(全)氟聚合物,其量是以全氟弹体+半结晶(全)氟聚合物总干重量计 0-70 重量%,优选地 0-50 重量%,更优选地 2-30 重量%。

[0093] 半结晶(全)氟聚合物系指除玻璃态转化温度 T_g 外有至少一个结晶熔化温度的(全)氟聚合物。

[0094] 半结晶(全)氟聚合物是由四氟乙烯(TFE)均聚物组成的,或者是由 TFE 共聚物与一种或多种含有至少一个烯属类不饱和键的单体组成的,其单体量是 0.01-10 摩尔%,优选地 0.05-7 摩尔%。

[0095] 具有烯属不饱和键的所述共聚单体是氢化和氟化类的。在氢化类的共聚单体中,可提及乙烯、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。

[0096] 在氟化共聚单体中,可以提及:

[0097] - C_3-C_8 全氟烯烃,例如六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯;

[0098] - C_2-C_8 氢化氟烯烃,像氟乙烯(VF)、偏氟乙烯(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;

[0099] - C_2-C_8 氯-和/或溴-和/或碘-氟烯烃,例如氯三氟乙烯(CTFE);

[0100] $-\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ (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 ;

[0101] $-\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ (全) 氟烷氧基乙烯基醚, 其中 X 是 C_1 - C_{12} 烷基, 或 C_1 - C_{12} 烷氧基, 或 C_1 - C_{12} (全) 氟烷氧基, 它有一个或多个醚基团;

[0102] $-(\text{全})$ 氟间二氧杂环戊烯, 优选地全氟间二氧杂环戊烯。

[0103] PAVEs, 特别地全氟甲基-、全氟乙基-、全氟丙基乙烯酯和 (全) 氟间二氧杂环戊烯, 优选地全氟间二氧杂环戊烯是优选的共聚单体。

[0104] 任选地, 半结晶 (全) 氟共聚物涂有半结晶 (全) 氟聚合物的壳, 该半结晶 (全) 氟聚合物在其链中含有由溴化和 / 或碘化共聚单体衍生的溴和 / 或碘原子, 其量是以半结晶 (全) 氟聚合物芯 + 壳的基本单体单元总摩尔计 0.1-10 摩尔%, 芯与壳的半结晶 (全) 氟聚合物可以是不同的组合物。参见 EP 1 031 606。

[0105] 根据专利 US 4 789 717 和 US 4 864 006, 在含水乳液中, 在全氟聚氧化烯乳液、分散体或微乳液的存在下, 通过单体聚合反应制备所述的半结晶 (全) 氟聚合物。优选地, 在全氟聚氧化烯微乳液存在下进行合成。

[0106] 本发明全氟弹体含有半结晶 (全) 氟聚合物时, 如专利 US 6 395 834 和 US 6 310 142 所述, 全氟弹体胶乳与半结晶 (全) 氟聚合物胶乳按照希望的比率混合, 然后使得到的混合物进行共凝结, 这样进行混合。

[0107] 选择性地, 半结晶 (全) 氟聚合物可以先进行聚合, 然后全氟弹体再在 (全) 氟聚合物颗粒上进行聚合。因此得到一种芯-壳结构。

[0108] 下面是说明本发明而非限制本发明的实施例。

实施例

[0109] 实施例 1

[0110] 聚合反应

[0111] 在一个 22 升配置 460rpm 的搅拌器的钢制高压釜中, 在抽真空后加入 14.5 升软化水和 145 毫升微乳液, 该微乳液是通过混合下述化合物得到的:

[0112] -32 毫升全氟聚氧化烯, 平均分子量 600, 具有酸端基, 其式:

[0113] $\text{CF}_2\text{C}_{10}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$

[0114] 其中 $n/m = 10$;

[0115] -32 毫升 NH_3 水溶液, 30 体积%;

[0116] -62 毫升软化水;

[0117] -19 毫升 **Galden®** D02, 平均分子量 450, 其式:

[0118] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$

[0119] 其中 $n/m = 20$ 。

[0120] 然后, 高压釜加热到 80°C , 并在整个反应过程中保持在所述的温度下。然后往高压釜中加入 35 克 1,4-二碘全氟丁烷 ($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$)。

[0121] 然后加入具有下述摩尔组成的单体混合物:

[0122] -四氟乙烯 (TFE) 35%;

[0123] -全氟甲基乙烯基醚 (MVE) 65%;

- [0124] 这样使压力达到 25 巴 re1 (2.5MPa)。
- [0125] 往高压釜中加入：
- [0126] -0.7 克过硫酸铵 (APS) 作为引发剂；
- [0127] -18 克双烯烃，其式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH} = \text{CH}_2$ 。
- [0128] 从聚合反应开始，单体转化率每增加 5%，分 20 份，每份 0.9 克加入双烯烃。
- [0129] 在整个聚合反应期间，加入具有以下摩尔组成的混合物，使 25 巴 re1 (2.5MPa) 压力保持恒定：四氟乙烯 (TFE) 60%、全氟甲基乙烯基醚 (MVE) 40%。
- [0130] 反应 160 分钟后，相应于单体转化率 100%，冷却高压釜，排出胶乳。
- [0131] 如此得到的胶乳浓度是 290 克_{聚合物} / 千克_{胶乳}，用于本发明实施例和对比实施例。
- [0132] 把这种胶乳滴入硝酸溶液中，使其凝结。得到的聚合物在 90℃ 空气循环炉中干燥 16 小时。
- [0133] 这种干燥聚合物与下述交联组分进行混合：
- [0134] - 双烯烃，其式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH} = \text{CH}_2$ ；
- [0135] -2,5- 二甲基 -2,5- 二 (叔丁基过氧) - 己烷 **Luperox®** 101；
- [0136] -ZnO；
- [0137] - 增强性填料：
- [0138] - 炭黑 **Austin Black®**；
- [0139] - 炭黑 **Sevacarb®** MT-LS；
- [0140] 各个实施例的量 (phr) 如表 1 所示。
- [0141] 如此得到的混合物在 170℃ 模塑 10 分钟，并在表 1 所列条件下进行表征。
- [0142] 在表 1 中，“n. d.” 表示是未测定的。
- [0143] 表注释
- [0144] 由表可以看到，本发明实施例 2-3 的组合物，在 316℃ 热处理 70 小时后，保持着良好的机械性能和压缩变形性能。其中双烯烃含量高于本发明限的这些组合物 (实施例 4-6)，在上述条件下热处理后其机械性能不好。
- [0145] 特别地，表 1 表明对比实施例 4 和 5 的断裂伸长率 $\Delta\%$ 高于 100%，而压缩变形是不可测定的，对比实施例 6 的所有机械性能都是不可测定的。

[0146]

表 1

实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
聚合物实施例1 双烯烃 Luperox®101 ZnO Austin Black® Sevacarb® MT-LS	100 1.0 0.7 5 8 7	100 1.5 0.7 5 8 7	100 2.0 0.7 5 8 7	100 2.5 0.7 5 8 7	100 4.0 0.7 5 8 7
后处理后的机械性能: 8小时梯度+在290℃停留16小时 (ASTM D 412C)					
断裂应力 (MPa) 断裂伸长率 (%) 硬度 (shore A)	18.6 180 73	18.4 190 73	17.9 183 72	14.9 194 72	15.4 180 72
热处理: 在316℃ 70小时 (ASTM D 573)					
Δ%断裂应力 Δ%断裂伸长率 Δ硬度 (shore A)	- 50 + 85 - 2	- 40 + 70 - 2	- 73 + 148 - 3	- 74 + 173 - 3	未测 未测 未测
压缩形变: 在316℃70小时 (ASTM D 395 方法B)					
0-环 #214	75	63	未测	未测	未测