



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490154 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200780027480. 9

C08K 5/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 07. 11

C08L 27/12 (2006. 01)

C08F 14/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/459, 458 2006. 07. 24 US

(56) 对比文件

CN 1745112 A, 2006. 03. 08,

US 20040072959 A1, 2004. 04. 15,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 20

审查员 许喆

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/073211 2007. 07. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/014119 EN 2008. 01. 31

(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 艾里克·W·阿代尔

沃尔那·M·A·格鲁塔特

米格尔·A·格拉

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C08K 5/29 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

具有焦烧安全性的含氟聚合物组合物

(57) 摘要

本发明提供包含含氟聚合物和固化催化剂的组合物, 其中所述含氟聚合物具有衍生自含氮固化部位单体的共聚单元, 所述固化催化剂衍生自脒和 pKa 值为约 -1 至约 4 的酸。本发明还提供制备包含可固化或固化的含氟聚合物组合物的含氟聚合物和含氟聚合物制品的方法。

1. 一种可固化组合物,该可固化组合物包含:

- (a) 固化催化剂,其衍生自单脒和三氟乙酸;和
- (b) 含氟聚合物,其包含衍生自含氮固化部位单体的共聚单元。

2. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中根据ASTM D 1646测定,所述可固化组合物在80℃至110℃的温度范围内的 t_g 值大于10分钟。

3. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述单脒选自 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 。

4. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其包含具有这样的共聚单元的含氟聚合物,所述共聚单元衍生自选自如下物质中的单体:全氟烯烃、部分氟化的烯烃、非氟化烯烃、偏二氟乙烯、全氟乙烯基醚以及它们的组合。

5. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述固化部位单体包括含脒单体,所述含脒单体可任选地选自:化学式为 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、或 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ 的化合物,其中 $L=2-12$; $q=0-4$; $r=1-2$; $y=0-6$; $t=1-4$ 和 $u=2-6$;以及全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)。

6. 一种包括通过下述方式来改善可固化组合物的抗焦烧性的方法,所述方式为,将固化催化剂与含氟聚合物混合以形成基本上是焦烧安全的可固化组合物,所述固化催化剂衍生自:单脒以及三氟乙酸;所述含氟聚合物包含衍生自含氮固化部位单体的共聚单元。

7. 一种成形制品,该成形制品包含权利要求1所述的可固化组合物。

8. 一种制备含氟聚合物组合物的方法,该方法包括:

(a) 形成包含固化催化剂与含氟聚合物的混合物,所述固化催化剂衍生自:单脒以及三氟乙酸;所述含氟聚合物包含衍生自含氮固化部位单体的共聚单元;

(b) 使所述混合物成形;

(c) 固化所述成形的混合物;和

(d) 可任选地使所述固化的混合物热老化,

其中,可任选地使所述单脒与所述酸在步骤(a)之前结合,从而产生盐。

9. 一种固化催化剂,该固化催化剂包含衍生自全氟化单脒和全氟化羧酸的全氟化单脒盐,其中,所述全氟化单脒盐为 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_3^+\text{OCOCF}_3$ 。

具有焦烧安全性的含氟聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有含脒固化剂化合物的含氟聚合物组合物、抗焦烧的可固化组合物和制备抗焦烧的含氟聚合物组合物的方法。

背景技术

[0002] 含氟聚合物包括(例如)交联的氟弹性体、可固化氟弹性体胶和半结晶性氟塑料。氟弹性体通常耐受高温和苛刻的化学环境。因此它们特别适合在暴露于高温和/或腐蚀性化学品的系统中用作密封件、垫圈和模制部件。这种部件应用于汽车工业、化学处理工业、半导体工业、航空航天工业和石油工业等中。

[0003] 氟弹性体往往包含在固化催化剂的存在下促进固化的固化部位组分。具体固化催化剂的选择往往取决于氟弹性体中所包含的固化部位组分的类型。常规的固化催化剂在加工过程中往往缺乏所需的流变控制水平。通常选择固化催化剂以确保在氟弹性体的热加工期间适当固化。固化催化剂如果选择不当的话,可能会在热加工期间过快地引发交联,从而增大组合物的粘度,由此可能对氟弹性体产生不利的影响。粘度增加会导致加工设备中的氟弹性体发生不利的焦烧。选择弱引发强度的固化催化剂可以防止焦烧,但由于交联不充分,因此可能不利地影响后续的模制及物理性能(例如模制品的压缩形变)。

发明内容

[0004] 一方面,本发明涉及包含具有共聚单元的含氟聚合物和固化催化剂的组合物,所述共聚单元衍生自含氮固化部位单体,所述固化催化剂衍生自单脒和 pKa 值为约 -1 至约 4 的酸。该组合物在常规的热加工过程中基本上是焦烧安全的。焦烧安全是氟弹性体行业中所使用的术语,其是指化合物可以在整个制品形成过程中于常规的温度范围内进行热加工,同时保持其交联成所需成品的能力。

[0005] 另一方面,本发明涉及改善可固化组合物的抗焦烧性的方法。通过将衍生自单脒、双脒、三脒或四脒和 pKa 值为约 -1 至约 4 的酸的固化催化剂与含氟聚合物组合物混合,可增强可固化组合物的抗焦烧性。含氟聚合物组合物包含衍生自含氮固化部位单体的共聚单元。

[0006] 在另一个方面,制备含氟聚合物组合物的方法包括:形成包含具有共聚单元的含氟聚合物与固化催化剂的组合物的混合物,使混合物成形,固化成形的混合物,以及可任选地使固化的混合物热老化;该共聚单元衍生自含氮固化部位单体,该固化催化剂衍生自:单脒、双脒、三脒或四脒,以及 pKa 值为约 -1 至约 4 的酸。

[0007] 本发明还提供包含可固化或固化的组合物的制品,例如薄片、薄膜、软管、垫圈和 O 形环。本发明对于在高温下具有良好的物理特性和低压缩形变、同时对可见光是半透明或甚至是透明的制品是特别理想的。

[0008] 本发明的组合物保留了使用含氮固化部位单体(如,含脒基固化部位单体)的优点,例如高温性能特性。同时,该组合物具有改善的特性,例如抗焦烧性。

[0009] 下面的具体实施方式描述了本发明实施例的细节。在具体实施方式和所附权利要求书中本发明的其它特征、目标和优点将是显而易见的。

具体实施方式

[0010] 本发明的组合物包含具有衍生自含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物和固化催化剂。固化催化剂衍生自单脘和 pKa 值为约 -1 至约 4 的酸。该新的组合物在常规的热加工过程中基本上是焦烧安全的。

[0011] 橡胶的焦烧性质根据本质而被定义为过早的交联。当在加工过程中未固化的化合物交联时就出现焦烧,因此会干扰成形操作,并且明显破坏所制造的最终制品。具体材料的焦烧特性往往由“焦烧时间”来限定,所述焦烧时间表示在特定温度下开始硫化的时间,即,表示在任何给定温度下可供加工材料的时间。往往采用 ASTM 标准 D 1646 中所描述的门尼 (Mooney) 粘度测试来确定复合橡胶的焦烧特性。此外,化合物在给定温度下的过程中焦烧所需的时间最通常是采用门尼测试的 t_5 值来测量的。 t_5 值是门尼值增加五点所需的时间。由于在橡胶加工时需要“焦烧时间”超过加工过程的最大热历程和累积时间,因此具有较长“焦烧时间”(即,较大 t_5) 的化合物是理想的。被视为“焦烧安全的”或“抗焦烧的”化合物是在给定温度下的整个成形过程中都可以使用并且仍然能够交联成实用制品的化合物。限定“焦烧安全的”化合物的对应的 t_5 值可以随过程的不同而不同,以及随材料的不同而不同。因此本领域普通技术人员能够选择具体的加工条件、材料以及材料的量,从而获得所需的焦烧安全的化合物。

[0012] 由于含氟聚合物具有相对高的粘度和高的比重,因此其加工温度通常高于其它橡胶材料的正常加工温度。典型的加工温度范围是约 50°C 至高达约 150°C,标称为 100°C。对于本发明,若要可固化含氟聚合物化合物被视为是“焦烧安全的”,通常它应该在该加工温度范围中具有足够长的 t_5 值。最优选的是,在 80°C 至 110°C 下 t_5 值大于 10 分钟可被视为是“焦烧安全的”。

[0013] 本发明可适用于提高可固化组合物的焦烧安全特性。理想的焦烧安全性组合物是通过产生固化催化剂与含氟聚合物组合物的混合物来获得的,所述固化催化剂衍生自:单脘、双脘、三脘或四脘,以及 pKa 值为约 -1 至约 4 的酸。含氟聚合物组合物包含衍生自含氮固化部位单体的共聚单元。优选可以这样混合得到固化催化剂:首先将脘成分和酸形成盐,随后使该盐与含氟聚合物组合物混合。或者,可以使酸和脘化合物与含氟聚合物原位混合,这仍然会提供能够产生焦烧安全性组合物的固化催化剂。

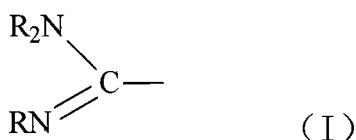
[0014] 固化催化剂

[0015] 本发明的固化催化剂是脘化合物与具有特定 pKa 特性的酸的组合。特定的固化催化剂与含氟聚合物的组合可以使组合物的热加工性得到改善,其中所述含氟聚合物具有衍生自含氮固化部位单体的共聚单元。

[0016] 固化催化剂可以包含单脘、双脘、三脘、或四脘,或者它们中任意一者的盐。此外,可以使用一种以上的脘和 / 或脘盐的组合。优选使用的是单脘,最优选使用全氟化单脘。

[0017] 在另一个实施例中,脘包括具有通式 $X-Y(-Z)_n$ 的化合物。在此化学式中,X 是化学式 I 表示的部分:

[0018]



[0019] 其中每个 R 独立地为 H、可任选地取代的烷基、烯基、芳基、烷芳基或烯基芳基, Y 是化学键或连接基团, Z 是 H 或根据化学式 I 的部分, 其可以与 X 相同或不同, n 是 1 至 3 的整数。此外, 含脒的固化剂可以包含 XYZ_n 材料的盐, 或者可以单独地或作为混合物提供 XYZ_n 材料的盐的前体。

[0020] “烷基”是指具有 1 至约 15 个碳原子的直链或支链的脂族烃基, 在一些实施例中其具有 1 至约 10 个碳原子。“支链的”是指一个或多个诸如甲基、乙基或丙基之类的低级烷基连接于直链的烷基链上。“低级烷基”是指可以为直链或支链的链中具有 1 至约 6 个碳原子。烷基可以被一个或多个卤素原子、环烷基或环烯基所取代。

[0021] “烯基”是指包含碳-碳双键且链中具有 2 至约 15 个碳原子的直链或支链的脂族烃基。优选烯基的链中具有 2 至约 10 个碳原子, 更优选链中具有 2 至约 6 个碳原子。“低级烯基”是指可以为直链或支链的链中具有 2 至约 4 个碳原子。烯基可以被一个或多个卤素原子、环烷基或环烯基所取代。

[0022] “环烷基”是指具有约 3 至约 12 个碳原子的非芳族单环或多环体系。示例的环烷基环包括环戊基、环己基和环庚基。环烷基可以被一个或多个卤素原子、亚甲基、烷基、环烷基、杂环基、芳烷基、杂芳烷基、芳基或杂芳基所取代。“杂”是指取代一个或多个碳原子的氧、氮或硫。

[0023] “环烯基”是指包含碳-碳双键且具有约 3 至约 10 个碳原子的非芳族单环或多环体系。环烯基可以被一个或多个卤素原子、或亚甲基、烷基、环烷基、杂环基、芳烷基、杂芳烷基、芳基或杂芳基所取代。

[0024] “芳基”是指包含约 6 至约 12 个碳原子的芳族碳环基。示例性的芳基包括可任选地被一个或多个相同或不同的芳基取代基所取代的苯基或萘基, 其中“芳基取代基”包括氢、烷基、环烷基、可任选地取代的芳基、可任选地取代的杂芳基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、杂芳烷基、杂芳烯基、杂芳炔基、羟基、羟烷基、烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、羧基、酰基、芳酰基、卤素、硝基、氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、酰氨基、芳酰氨基、烷基磺酰基、芳基磺酰基以及其它已知的基团。

[0025] “烷芳基”是指芳基-烷基基团, 其中芳基和烷基如前所述。“烯基芳基”是指芳基-烯基基团, 其中芳基和烯基如前所述。

[0026] 上述化学基团的描述是所属领域中已知的, 这些描述不意味着改变公认的含义。

[0027] 在通式 X-Y(-Z)_n 中, Y 可以是化学键或连接基团 R', R' 可以是或者包括诸如氧、硫、磷或氮之类的杂原子。连接基团 R' 可以是具有 1 至约 15 个碳原子的烷基、烯基、芳基或烷芳基, 它们可以是直链的或支链的, 并且可以是非氟化的、氟化的或全氟化的。当 n 是 1 时, Y 是化学键或者 O、S 或二价 R' 基团。当 n 是 2 时, 连接基团是 N 或三价 R' 基团。当 n 是 3 时, 连接基团是 N⁽⁺⁾ 或四价 R' 基团。R' 可以是取代或未取代的甲基、亚甲基或次甲基。因此本发明的固化剂可以是双脒、三脒或四脒。

[0028] 在通式 X-Y(-Z)_n 中, Z 可以是氢或根据化学式 I 的部分, 其可以与 X 相同或不同。

[0029] 在一个实施例中, 固化催化剂选自脒的羧酸盐, 可任选的是, 该脒和 / 或盐可以是

氟化或全氟化的。

[0030] 在一个优选的实施例中,固化催化剂包括化学式 (II) 的脒化合物:

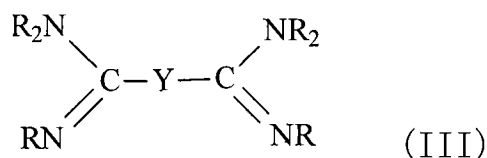
[0031]



[0032] 其中 R' 是 H, 或者是可任选地取代的烷基、烯基、芳基、烷芳基或烯基芳基, 它们可以是非氟化的、部分氟化的或全氟化的。R' 的具体例子包括化学式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_k$ 和 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_k$ 的那些, 其中 k 是 0-10。这些材料中的一个子集包括其中每个 R 是氢的那些。更具体的例子包括其中 R' 的化学式为 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、 C_3F_7 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}(\text{CF}_3)$ 的材料。在最优的实施例中, 固化催化剂为衍生自全氟化单脒和全氟化羧酸的全氟化单脒盐。这种盐的例子包括 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_3^+\text{OCOCF}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_3^+\text{OCOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

[0033] 在一个实施例中, 适用于本发明的固化催化剂的含脒部分包括下式的化合物:

[0034]



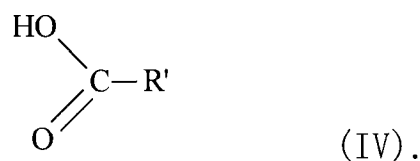
[0035] 其中 Y 是如上所述的连接基团, 例如 CX_2OCX_2 、 $(\text{CX}_2\text{OCX}_2)_p$ 或 $(\text{CX}_2\text{CX}_2)_p$, 其中 p 是 1-5, 每个 X 独立地为 H、F 或 Cl, 每个 R 独立地选自 H、C1-C8 烷基、烯基、C6-C15 芳基、烷芳基或烯基芳基, 其中 R 是可任选地取代的。在某些方面, 每个 R 独立地选自 H、C1-C6 烷基或烯基, R 是可任选地取代的。在特定的实施例中, 每个 R 是 H。

[0036] 在通式 XYZ_n 的一个实施例中, n 是 1, Z 是 X。

[0037] 将 pKa 值为 -1 至 4、优选 -1 至 1 的酸加入到本发明的脒中。可以使酸与选定的脒化合物结合以形成它们的盐, 或者酸和选定的脒化合物与含氟聚合物组合物原位混合。

[0038] 在一个优选的实施例中, 酸是有机酸, 最优选为全氟化有机酸。全氟化酸的非限制性例子包括下式的化合物:

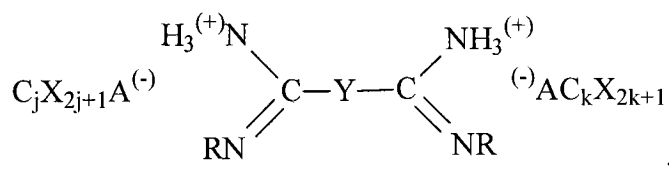
[0039]



[0040] 例如, 化学式为 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_k\text{COOH}$ 的那些式 IV 的成分 (其中 k 是 1-10) 适用于本发明。还适用的有其中羧基化合物的化学式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_j\text{COOH}$ 的成分, 其中 j 是 0-15, 优选为 0-8, 在某些实施例中更优选为 0-3。用于形成单脒盐的优选的酸包括三氟乙酸、全氟-3-甲氧基丙酸、全氟丙酸和全氟丁酸。

[0041] 本发明的脒-酸固化催化剂的非限制性例子包括下式表示的化合物:

[0042]



[0043] 其中 j 和 k 的范围是从 1 至约 12, n 是 1 至 5, Y 如上所述, 每个 X 独立地为 H、F 或 Cl, 每个 R 独立地选自 H、C1-C8 烷基、烯基、C6-C15 芳基、烷芳基或烯基芳基, 并且其中 R 是可任选地取代的, 以及 A 是阴离子。类似的非限制性例子包括单重、三重和四重上述指出的化学式。

[0044] 用于固化催化剂的合适的阴离子包括不会对期望的结果产生不利影响的任何已知的阴离子。例如, 阴离子可以为源自有机或无机酸的酸阴离子或酸衍生物阴离子。阴离子的具体例子包括 COO⁻、SO₃⁻、SO₂⁻、SO₂NH⁻、PO₃⁻、CH₂OPO₃⁻、(CH₂O)₂PO₂⁻、C₆H₄O⁻、OSO₃⁻、SO₂NR'⁻、SO₂NSO₂R'⁻ 和 SO₂CRSO₂R'⁻, 优选的是 COO⁻、C₆H₄O⁻、SO₃⁻、OSO₃⁻ 或 SO₂NR'⁻, 在一些实施例中, 最优选的是 COO⁻、SO₃⁻ 和 OSO₃⁻。

[0045] 含氟聚合物组合物

[0046] 合适的含氟聚合物包括衍生自含氮单体的共聚单元和优选至少两种主要单体的共聚单元。主要单体的合适候选物的例子可以包括: 全氟烯烃 (如四氟乙烯 (TFE) 和六氟丙烯 (HFP))、三氟氯乙烯 (CTFE)、全氟乙烯基醚 (如全氟烷基乙烯基醚和全氟烷氧基乙烯基醚) 和可任选的诸如烯烃 (如乙烯、丙烯等) 以及偏二氟乙烯 (VDF) 之类的含氢单体。这种含氟聚合物包括 (例如) 氟弹性体胶和半结晶性氟塑料。

[0047] 当含氟聚合物是全卤化的、优选是全氟化的时, 它含有至少 50 摩尔% (mol%) 的衍生自 TFE 和 / 或 CTFE (可任选地包括 HFP) 的共聚单元。含氟聚合物的其余共聚单元 (10 至 50 摩尔%) 由一种或多种全氟乙烯基醚和含氮固化部位单体 (如, 含腈的乙烯基醚或含亚氨酸酯的乙烯基醚) 组成。固化部位单体占弹性体的约 0.1 至约 5 摩尔% (更优选为约 0.3 至约 2 摩尔%)。本发明特别适用于提供全氟聚合物, 例如全氟弹性体。

[0048] 当含氟聚合物不是全氟化含氟聚合物时, 它含有约 5 至约 90 摩尔% 的衍生自 TFE、CTFE 和 / 或 HFP 的共聚单元, 约 5 至约 90 摩尔% 的衍生自 VDF、乙烯和 / 或丙烯的共聚单元, 最多约 40 摩尔% 的衍生自乙烯基醚的共聚单元, 以及约 0.1 至约 5 摩尔% (更优选为约 0.3 至约 2 摩尔%) 的含氮固化部位单体。

[0049] 本发明的氟弹性体组合物衍生自: 氟化单体共聚单元, 以及含氢的 C₂-C₉ 烯烃共聚单元, 所述氟化单体例如为化学式为 CF₂ = CF-R_f 的那些, 其中 R_f 是氟或 C₁-C₈ 全氟烷基, 所述含氢的 C₂-C₉ 烯烃的不到一半的氢原子被氟取代, 更优选不到四分之一的氢原子被氟取代, 并且在其它实施例中其是非氟化的。在一些实施例中不含非氟化的烯烃。

[0050] 适用于本发明中的含氢烯烃包括化学式为 CX₂ = CX-R 的那些, 其中每个 X 独立地为氢或氟或氯, R 是氢、氟或 C₁-C₁₂ (优选 C₁-C₃) 烷基。优选的烯烃包括部分氟化的单体 (如偏二氟乙烯) 或诸如烯烃等含氢单体, 所述烯烃包括 α-烯烃 (如, 乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯等)。上述材料的组合也是适用的。

[0051] 全氟化乙烯基醚也适合作为本发明中的共聚单体。这种全氟乙烯基醚包括 (例如): CF₂ = CFOCF₃、CF₂ = CFOCF₂CF₂OCF₃、CF₂ = CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃、CF₂ = CFOCF₂CF₂CF₃、CF₂

$= \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

[0052] 适用的含氟聚合物的一个例子由四氟乙烯和至少一种全氟烷基乙烯基醚的主要单体单元组成。在这种共聚物中,共聚的全氟化醚单元占聚合物中存在的单体单元总量的约 1 至约 60 摩尔% (更优选为 10 至 40 摩尔%)。

[0053] 可以将一种或多种其它的含氟聚合物引入到具有衍生自含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物当中。此外,可以使一种或多种其它的含氟聚合物(可以包括一种或多种共聚物)与具有衍生自含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物(可以包括共聚物)共混。适用于共混物和/或共聚物的这种其它含氟聚合物包括上述的整个类别的含氟聚合物,并且包括含有上述共聚单元的均聚物和共聚物。例如,聚四氟乙烯(PTFE)和 PFA(四氟乙烯-全氟乙烯基醚)是适用的。其它的含氟聚合物可以不含衍生自含氮固化部位单体的共聚单元,和/或可以包含适应于选定的固化剂体系的活性部位。例如,可以使各自具有衍生自含氮固化部位单体(例如包含腈基单体)的共聚单元的、两种不同的含氟聚合物共混,从而提供用于本发明的含氟聚合物。

[0054] 可以包括另一种含氟聚合物和另一种固化剂(例如下文中所描述的),以提供特定的性能。例如,可以包括适合于用过氧化物固化的含氟聚合物和过氧化物固化剂,从而提高化学稳定性。这种共混物使得所得的共混物的热稳定性与化学稳定性得以平衡,此外还可以提供经济效益。这些其它的固化剂还可以用于在无需包括不含含氮固化部位单体的含氟聚合物的情况下,固化具有含氮固化部位单体的含氟聚合物的共混物。

[0055] 具有含氮固化部位单体的含氟聚合物优选在总的含氟聚合物中占足够的量,从而相对于不含本发明组合物的对比性含氟聚合物提供提高的热稳定性。该量通常为本发明中的含氟聚合物总量的至少 25 重量%(wt%)、更优选至少 50 重量%。在一些实施例中,含氟聚合物组分完全由具有含氮共聚单元的含氟聚合物组成。

[0056] 适用的含氟聚合物可按已知的方法进行制备。例如,聚合工艺可以通过按照水性乳液聚合法或有机溶剂中的溶液聚合法使单体发生自由基聚合反应的方式来进行。当需要含氟聚合物共混物时,优选的引入途径是:按选定的比例共混含氟聚合物胶乳,接着进行凝聚和干燥。

[0057] 端基的性质和含量对于本发明的氟弹性体并非关键。例如,聚合物可以包含由 APS/亚硫酸盐体系所产生的 $\text{SO}_3^{(-)}$ 端基,或者聚合物可以包含由 APS 引发剂体系所产生的 $\text{COO}^{(-)}$ 端基,或者氟弹性体可以具有“中性的”端基(如通过使用氟代亚磺酸盐引发剂体系或有机过氧化物所产生的那些)。任意种类的链转移剂都可以显著地减少端基的数目。如果需要的话,例如为了改善加工,可以最大程度地减小诸如 $\text{SO}_3^{(-)}$ 之类的强极性端基的含量,并且在 $\text{COO}^{(-)}$ 或其它不稳定端基的情况下,可以通过已知的后处理(如,脱羧基化、后氟化)方法来减少其含量。

[0058] 固化部位组分使得可以固化含氟聚合物。固化部位组分可以是部分或完全氟化的。至少一种含氟聚合物的至少一种固化部位组分包含含氮基团。适用于本发明的固化部位单体的含氮基团的例子包括腈、亚氨酸酯、脘、酰胺、酰亚胺和氧化胺基团。适用的含氮固化部位单体包括含腈的氟化烯烃和含腈的氟化乙烯基醚,例如: $\text{CF}_2 = \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$; $\text{CF}_2 = \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$; $\text{CF}_2 = \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$; 和 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 其中 $L = 2-12$; $q = 0-4$; $r = 1-2$; $y = 0-6$; $t = 1-4$; $u = 2-6$ 。这种单体的

代表性例子包括 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 和全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)。

[0059] 适用于本发明的另一种合适的固化部位组分为包含能够参与过氧化物固化反应的卤素的含氟聚合物或氟化单体材料。这种卤素可以存在于含氟聚合物链上和 / 或末端位置处。通常该卤素为溴或碘。优选通过共聚反应将卤素引入处于含氟聚合物链的位置上。按此途径,将上述选择的含氟聚合物组分与合适的氟化固化部位单体结合。溴-氟烯烃或碘-氟烯烃的例子包括:溴二氟乙烯、溴三氟乙烯、碘三氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1 等,溴-乙烯基醚或碘-氟乙烯基醚的例子包括: $\text{BrCF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 等。此外,可以使用非氟化的溴-烯烃或碘-烯烃,如,溴乙烯和 4-溴-1-丁烯。

[0060] 含氟聚合物侧链位置上的固化部位组分的量通常为约 0.05 至约 5 摩尔% (更优选为 0.1 至 2 摩尔%)。

[0061] 固化部位组分也可以出现在含氟聚合物链的末端位置处。使用链转移剂或引发剂将卤素引入末端位置处。一般来说,合适的链转移剂是在聚合物的制备期间被引入到反应介质中的,或者衍生自合适的引发剂。

[0062] 适用的链转移剂的例子包括化学式为 R_fZ_x 的那些,其中 R_f 是取代或未取代的 C_1 - C_{12} 氟代烷基,其可以是全氟化的, Z 是 Br 或 I, x 是 1 或 2。涉及溴化物的具体例子包括: CF_2Br_2 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2(\text{Cl})\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{Br}$ 等。

[0063] 适用的引发剂的例子包括 $\text{NaO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{X}$, 其中 X 是 Br 或 I, n 是 1-10。

[0064] 含氟聚合物的末端位置处的固化部位组分的量通常为约 0.05 至约 5 摩尔% (更优选为 0.1 至 2 摩尔%)。

[0065] 固化部位组分的组合也适用于本发明。例如,包含能够参与过氧化物固化反应的卤素的含氟聚合物还可以包含含氮固化部位组分(例如包含脲基的固化部位组分)。一般来说,将总量为约 0.1 至约 5 摩尔% (更优选为约 0.3 至约 2 摩尔%) 的固化部位组分引入到含氟聚合物当中。

[0066] 使用有效量的固化剂以使含氟聚合物交联。当固化剂的量过低时,含氟聚合物可能不会交联到足以产生所需的物理性能的程度,和 / 或可能交联速度比期望的速度更为缓慢。当固化剂的量过高时,含氟聚合物可能会交联成柔顺性低于所需的材料、和 / 或可能对于所需的工艺条件来说交联过快。对组合物的具体部分的选择可以影响所需固化剂的量。例如,含有填料的组合物相对于类似但未含填料的组合物而言,前者所选的填料的种类和 / 或用量可能会延缓或加速固化,从而需要对固化剂的量进行适当的调整,这种调整是本领域技术人员已知的。

[0067] 含氟聚合物的组成也会影响一种或多种固化剂的量。例如,当使用含脲基的含氟聚合物与另一种不含脲基的含氟聚合物的共混物时,使用有效量的第一被选固化剂化合物与有效量的第二被选固化剂化合物,前者用于使具有衍生自含脲基单体的共聚单元的含氟聚合物交联,后者用于使另一种含氟聚合物交联。第一和第二被选固化剂可以具有相同或不同的组成。也就是说,所选固化剂中的任意一种或两种可以起到使一种或两种含氟聚合物交联的作用。

[0068] 一般来说,可以包含一种以上的组分的固化剂的有效量为 0.1 至 10 重量份固化剂

/100 重量份胶料 (phr) (更优选为 0.5 至 5phr)。

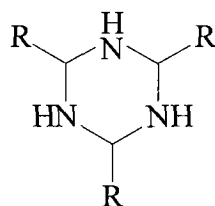
[0069] 本发明的一个优点是适于形成光学透明的氟弹性体或全氟弹性体。当然,当配混本发明的含氟聚合物时,为了确保透明度不受污染物的损害,应当避免使用诸如炭黑、油脂、油、粉尘之类的填料。

[0070] 还可以通过其它类型的固化剂与本发明的催化剂的联用来调节含氟聚合物组合物的固化。这种固化剂的实例是已知的,并且其包括双氨基苯酚(如,美国专利 No. 5,767,204 和美国专利 No. 5,700,879)、双酰氨基脒(如,美国专利 No. 5,621,145)和铵盐(如,美国专利 No. 5,565,512)。此外,可以使用砷、铋和锡的有机金属化合物(如,美国专利 No. 4,281,092 和美国专利 No. 5,554,680)。具体的例子包括烯丙基锡、炔丙基锡、三苯基锡、丙二烯基锡、四苯基锡以及氢氧化三苯基锡。

[0071] 可以由一种或多种产生氨的化合物与上述固化剂联用来固化本发明的氟弹性体组合物。“产生氨的化合物”包括在环境条件下是固体或液体、但在固化条件下产生氨的化合物。这种化合物包括(例如):六亚甲基四胺(乌洛托品)、双氰胺和化学式为 $A^{w+}(NH_3)_xY^{w-}$ 的含金属的化合物,其中 A^{w+} 是金属阳离子,例如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 和 Ni^{2+} ; w 等于金属阳离子的化合价; Y^{w-} 是平衡离子,其通常为卤离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根等; x 是 1 至约 7 的整数。

[0072] 其它适合作为产生氨的化合物的是取代和未取代的三嗪衍生物,例如下式表示的那些:

[0073]



[0074] 其中 R 是氢原子、或具有 1 至约 20 个碳原子的取代或未取代的烷基或芳基或芳烷基。具体适用的三嗪衍生物包括六氢-1,3,5-均三嗪和乙醛合氨三聚体。

[0075] 可以由一种或多种过氧化物固化剂与上述固化剂的联用对本发明的氟弹性体组合物进行固化,所述氟弹性体组合物包括单独的含有含氮固化部位单体的含氟聚合物。合适的过氧化物固化剂通常是在固化温度下产生自由基的那些,例如在 W0 99/48939 中描述的那些,该专利的公开内容以引用的方式并入本文。分别在高于 50°C 的温度下分解的二烷基过氧化物和双(二烷基过氧化物)是特别优选的。在许多情况下,优选使用叔碳原子与过氧基氧原子连接的二叔丁基过氧化物。最适用的此类过氧化物是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。其它的过氧化物可选自诸如过氧化二异丙苯、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α, α' -双(叔丁基过氧基)-二异丙苯和二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)-丁基]碳酸酯之类的化合物。一般来说,每 100 份全氟弹性体使用约 1 至 3 份过氧化物。

[0076] 适用于本发明的另一种固化剂的通式为 $CH_2 = CHR_fCH = CH_2$, 其中一个或多个 H 原子可以被诸如 F 等卤素原子所取代, R_f 是 C_1-C_8 直链或支链的、且至少部分氟化的亚烷基、环亚烷基或氧化亚烷基。类似地,包含 $CH_2 = CHR_f$ -侧基的聚合物也适合作为本发明中的固化剂。这种固化剂(例如)在美国专利 No. 5,585,449 中有所描述。

[0077] 固化剂的组合通常为含氟聚合物总量的约 0.01 至约 10 摩尔%（更优选为约 0.1 至约 5 摩尔%）。

[0078] 含氟聚合物组合物可以包含在可固化含氟聚合物配制物中普遍使用的任何助剂。例如，一种常常作为固化剂体系的一部分的、与含氟聚合物组合物共混的材料是由多不饱和化合物组成的活性助剂（有时也被称为助固化剂），所述多不饱和化合物能够与过氧化物固化剂一起提供适用的固化作用。这些活性助剂特别适用于与过氧化物固化剂并用。活性助剂的添加量可以是 0.1 至 10 份活性助剂/100 份含氟聚合物 (phr)，优选为 1 至 5phr。可与本发明的有机鎢化合物一起使用的活性助剂的实例包括：氰尿酸三烯丙酯；异氰尿酸三烯丙酯；异氰尿酸三（甲代烯丙基）酯；三（二烯丙基胺）-均三嗪；亚磷酸三烯丙酯；N,N-二烯丙基丙烯酰胺；六烯丙基磷酰胺；N,N,N',N'-四烷基四邻苯二甲酰胺；N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺；异氰尿酸三乙基酯；2,4,6-三乙基甲基三硅氧烷；和三（5-降冰片烯-2-亚甲基）氰尿酸酯。特别适用的是异氰尿酸三烯丙酯。其它适用的活性助剂包括在 EP0661304A1、EP0784064A1、EP0769521A1 和美国专利 No. 5,585,449 中公开的双烯烃。

[0079] 因此，本发明的具体组合物可以包含：两种或两种以上的含氟聚合物（前提是至少一种含氟聚合物包含衍生自含氮固化部位单体的共聚单元）、脰固化剂、选定用来使含氟聚合物一种或多种交联的过氧化物固化剂、和可任选的活性助剂（如异氰尿酸三烯丙酯）。

[0080] 可以将诸如炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、包括含氟聚合物填料在内的填料、和通常用在含氟聚合物配混操作中的加工助剂等添加剂掺入本发明组合物当中，前提是它们在预期的使用条件下具有足够的稳定性。在一些实施例中，避免使用对组合物的透明度有不利影响的添加剂。特别是，通过引入全氟聚醚可以提高低温性能。参见（如）美国专利 No. 5,268,405。

[0081] 炭黑填料可用于平衡组合物的诸如模量、拉伸强度、伸长率、硬度、耐磨性、传导性和可加工性等性能。合适的例子包括被称为 N-991、N-990、N-908 和 N-907 的 MT 炭黑（中粒子热裂炭黑）；FEF N-550；和大粒度炉黑。当使用大尺寸颗粒炭黑时，每 100 份含氟聚合物 (phr) 使用 1 至 70 份的填料通常就足够了。

[0082] 还可以将一种或多种酸受体加入到配制物中。然而，在不希望存在可提取的金属化合物的情况下（例如半导体应用），应尽量减少无机酸受体的使用，优选完全避免使用。常用的酸受体包括（例如）氧化锌、氢氧化钙、碳酸钙、氧化镁、二氧化硅（硅石）等。这些化合物通常用于含氟聚合物配制物中，以结合可以在高温（如可能在固化步骤期间经受的高温）下或在含氟聚合物旨在起作用的温度下产生的任何 HF 或其它酸。

[0083] 本发明的可固化含氟聚合物组合物还可以与其它的可固化含氟聚合物组合物（例如过氧化物固化型含氟聚合物组合物）结合使用。这些另外的可固化含氟聚合物组合物也可以使用少量的固化部位单体作为共聚单体。合适的固化部位单体是当其与固化剂（如，过氧化物）和优选的活性助剂结合使用时能提供固化的组合物的那些。优选这些固化部位单体包含至少一个卤素基团（如，溴基或碘基）。

[0084] 制备可固化组合物的方法

[0085] 可以通过在常规的橡胶加工设备里将一种或多种含氟聚合物、固化催化剂、任何选定的一种或多种添加剂、任何附加的固化剂（如果需要的话）和任何其它的助剂（如果需要的话）混合来制备可固化含氟聚合物组合物。可以将所需量的配混成分以及其它的常

规的助剂或成分添加到未硫化的碳氟化合物胶料中,并使用任何通常的橡胶混合设备进行充分混合或配混,所述橡胶混合设备例如为密炼机(例如,班伯里密炼机)、辊式开炼机或任何其它方便的混合装置。在混合过程中,混合物的温度通常不应超过约 110℃。在混合过程中,优选将组分和助剂均匀地分布在整個胶料中。

[0086] 固化催化剂组分可以按若干的形式与含氟聚合物组合物共混。可以将酸和脒组分结合以形成盐。然后可以将该盐与含氟聚合物组合物共混。或者,可以将固化催化剂的脒和酸组分作为单独的组分共混到含氟聚合物组合物中。

[0087] 然后通过(例如)挤出(如,挤成膜、管或软管的形状)或通过模制(如,制成片或 O 形环的形式)对混合物进行加工和成形。然后可以加热成形制品,从而固化含氟聚合物组合物并形成固化的制品。

[0088] 可固化组合物的热加工及成形可以体现本发明的意义。选择本发明中使用的固化催化剂以防止可固化组合物的焦烧。优选的是,在 80℃至 110℃的温度下,按照 ASTM 标准 D 1646,通过 t_5 大于 10 分钟来评价焦烧安全性或抗焦烧特性。

[0089] 配混的混合物的后续模制或加压固化通常在合适的压力下在所需的时间期限内、在足以将该混合物固化的温度下进行。一般来说,在约 95℃至约 230℃、优选在约 150℃至约 205℃下进行约 1 分钟至 15 小时、一般是 5 至 30 分钟的一段时间。通常对模具中的配混的混合物施加约 700kPa 至约 21,000kPa 的压力。首先可以用脱模剂涂布模具并进行烘烤。

[0090] 然后,通常在一定的温度下对模制的混合物或加压固化的制品在足以完成固化的时间内进行后固化(如,在烘箱中进行后固化),所述温度通常介于约 150℃至约 300℃之间、通常为约 230℃,所述时间为约 2 小时至 50 小时或更久,一般来讲,所述时间随着制品横截面的厚度的增加而延长。对于厚的部件,在后固化过程中通常将温度从所述范围的下限逐步提高到所需的最高温度。采用的最高温度优选为约 300℃,将该温度保持约 4 小时或更长时间。该后固化步骤通常使交联完成,并且还可以释放固化的组合物中的残余挥发物。合适的后固化循环的一个例子包括使用六个阶段的条件在氮气或空气下对模制部件进行加热。首先,在 6 小时的时间内将温度从 25℃提高到 200℃,然后将部件在 200℃下保持 16 小时,此后在 2 小时的时间内将温度从 200℃提高到 250℃。然后将部件在 250℃下保持 8 小时,此后在 2 小时的时间内将温度从 250℃提高到 300℃。然后将部件在 300℃下保持 16 小时。最后,通过(例如)停止烘箱加热的方式,使部件恢复至环境温度。

[0091] 本发明优选的光学透明的含氟聚合物本身能够透过相应于可见光波长范围(约 390-800 纳米)的电磁辐射。在一些实施例中,含氟聚合物阻挡了一些光,同时透过约 25%至约 95%的光。在具体的实施例中,约 35%至约 75%的光可以透过聚合物。这些范围包括端点之间的所有值。随着被阻挡的光的增多,可以将含氟聚合物描述成半透明的。在本发明的一些方面中,含氟聚合物的雾度水平低于约 50%,并且透明度大于约 25%。

[0092] 可以使用购自 BYK-Gardner USA(Silver Spring, MD) 的“haze-gard plus”测光计或购自 PerkinElmer(Wellesley, MA) 的 Lambda 20UV-VIS 分光光度计,通过已知的方法来测量本发明的含氟聚合物的光学性质。进一步的指导可见于 ASTM D-1033(用于透明塑料的雾度和光透射率的标准测试方法)以及 ASTM D1003-92。

[0093] 该含氟聚合物组合物适用于制备诸如 O 形环、垫圈、管和密封件等制品,特别是适用于希望得到透明的全氟弹性体制品的情况中。可以通过以下方法制备此类制品:在一定

压力下对含氟聚合物组合物与各种添加剂的配混的配制物进行模制,固化所述制品,然后使之进行后固化循环处理。在不用无机酸受体的条件下配制的可固化组合物特别适合于诸如用于制造半导体器件的密封件和垫圈之类的应用、以及用于高温汽车用途的密封件。

[0094] 现在借助于以下的实例进一步描述本发明。

[0095] 实例

[0096] 除另有说明外,实例和说明书的其它部分中的所有份数、百分比、比例等均按重量计,并且实例中使用的所有试剂均得自或可得自一般化学品供应商(例如 Sigma-Aldrich Company(Saint Louis, MO)),或者可以按常规的方法进行合成。

[0097] 以下实例中使用这些缩写:g = 克,min = 分钟,mol = 摩尔;mmol = 毫摩尔,phr = 份/100 份橡胶,hr = 小时,°C = 摄氏度,mL = 毫升,L = 升,psi = 磅/平方英寸,MPa = 兆帕斯卡,N-m = 牛顿-米。

[0098] 在一些实例中记录的 pKa 值来自 J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,699(1989) 和 J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,521(1990),其是以有机酸在四氯化碳稀溶液中的离解常数的形式记录的。对于本发明的目的而言,pKa 值是通过在水、四氯化碳或吡啶中进行测量而确定的。本领域普通技术人员能够根据所选择酸的溶解度来选择适当的溶剂。

[0099] 所有实例均会用到以下缩写:

[0100] 缩写 说明

[0101] TFE 四氟乙烯

[0102] PMVE 全氟(甲基乙烯基醚)

[0103] MV5CN $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$

[0104] MA 全氟-3-甲氧基丙基脒

[0105] 催化剂 A 全氟-3-甲氧基丙基脒三氟乙酸盐

[0106] 催化剂 B 双[全氟-3-甲氧基丙基脒]全氟己二酸盐

[0107] 催化剂 C 全氟-3-甲氧基丙基脒全氟-3-甲氧基丙酸盐

[0108] 催化剂 D 全氟-3-甲氧基丙基脒乙酸盐

[0109] 催化剂 E 全氟己二腈双脒二乙酸盐

[0110] 催化剂 F 全氟-3-甲氧基丙基脒三氟甲烷磺酸盐

[0111] 含氟聚合物 A 经水性乳液聚合法制备的 65.7 摩尔%的 TFE、33.0 摩尔%的 PMVE 和

[0112] 1.3 摩尔%的 MV5CN 的共聚物。

[0113] 脒的制备

[0114] MA(全氟-3-甲氧基丙基脒, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$) 的制备

[0115] 将全氟-3-甲氧基丙酰氟 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (1561g, 6.7mol) 的样品(对 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 按照美国专利 No. 2,713,593 和 WO 98/50603 所述进行电化学氟化而获得,其中 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 按美国专利 No. 5,235,094 的方法制备)与过量的甲醇反应。通过加水接着再对低级含氟化合物产物相进行蒸馏来分离出全氟-3-甲氧基丙酸甲酯 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ (1463g, 6.0mol)。在配有机械搅拌器的五升(L)烧瓶中装入全氟-3-甲氧基丙酸甲酯(1463g, 6.0mol)在二甲基甲酰胺中的溶液,使之与过量的氨(125g, 7.4mol)反应,并且真空脱除甲醇。使全氟-3-甲氧基丙酰胺在二甲基甲酰胺中的溶液在 -10°C 下首先

与吡啶 (1160g, 14.7mol) 反应, 再与可得自 Aldrich (Milwaukee, WI) 的三氟乙酸酐 (1493g, 7.1mol) 反应。通过蒸馏从反应混合物中分离出沸点为 18°C 的全氟-3-甲氧基丙腈 (1165g, 5.5mol)。在配有机械搅拌器的一升 (L) 烧瓶中加入全氟-3-甲氧基丙腈 (120g, 0.6mol) 在二乙基醚中的溶液, 使之在 -10°C 下与氨 (16g, 0.9mol) 反应, 从而得到全氟-3-甲氧基丙基脒 (106g, 0.5mol), 真空干燥后其熔点为 31°C, 并且其结构经氟 NMR 和质子 NMR 得到证实。

[0116] 催化剂的制备

[0117] 催化剂 A- 全氟-3-甲氧基丙基脒三氟乙酸盐

[0118] 在配备磁力搅拌器的 100ml 烧瓶中装入溶于甲醇中的上述制备的全氟-3-甲氧基丙基脒 (8.1g, 0.04mol), 并用得自 Aldrich 的 $pK_a = 0.52$ 的三氟乙酸 (4.1g, 0.04mol) 滴定。真空干燥后分离出全氟-3-甲氧基丙基脒三氟乙酸盐 (10g, 0.03mol)。其结构经氟 NMR 和质子 NMR 得到证实。

[0119] 催化剂 B- 双[全氟-3-甲氧基丙基脒]全氟己二酸盐

[0120] 在配备磁力搅拌器的 100ml 烧瓶中装入溶于甲醇中的上述制备的全氟-3-甲氧基丙基脒 (20g, 0.09mol), 并用全氟己二酸 (12.7g, 0.05mol) 滴定, 所述全氟己二酸通过按照美国专利 No. 5, 488, 142 中所述的方法对己二酸二甲酯进行直接氟化, 并在水解后分离出全氟己二酸而制得。真空干燥后分离出双[全氟-3-甲氧基丙基脒]全氟己二酸盐 (24g, 0.03mol)。其结构经氟 NMR 和质子 NMR 得到证实。

[0121] 催化剂 C- 全氟-3-甲氧基丙基脒全氟-3-甲氧基丙酸盐

[0122] 在配备磁力搅拌器的 100ml 烧瓶中装入溶于甲醇中的上述制备的全氟-3-甲氧基丙基脒 (20g, 0.09mol), 并用全氟-3-甲氧基丙酸 (20.2g, 0.09mol) 滴定, 其中全氟-3-甲氧基丙酸由上述制备的全氟-3-甲氧基丙酰氟用水进行水解制得。真空干燥后分离出全氟-3-甲氧基丙基脒全氟-3-甲氧基丙酸盐 (34g, 0.07mol)。其结构经氟 NMR 和质子 NMR 得到证实。

[0123] 催化剂 D- 全氟-3-甲氧基丙基脒乙酸盐

[0124] 在配备磁力搅拌器的 100ml 烧瓶中装入溶于甲醇中的上述制备的全氟-3-甲氧基丙基脒 (50g, 0.22mol), 并用得自 Aldrich、 $pK_a = 4.76$ 的乙酸 (14.5g, 0.24mol) 滴定。真空干燥后分离出全氟-3-甲氧基丙基脒乙酸盐 (47g, 0.16mol)。其结构经氟 NMR 和质子 NMR 得到证实。

[0125] 催化剂 E- 全氟己二腈双脒二乙酸盐

[0126] 在配备磁力搅拌器的 100ml 烧瓶中装入溶解于甲醇中的全氟己二腈双脒 (50g, 0.17mol), 接着用得自 Aldrich、 $pK_a = 4.76$ 的乙酸 (22g, 0.37mol) 滴定, 其中通过以下方法制备所述全氟己二腈双脒: 按照美国专利 No. 5, 488, 142 所述的方法对己二酸二甲酯直接氟化, 经甲醇分解后分离出全氟己二酸酯, 接下来的化学步骤与上述用于制备脒的过程相同。真空干燥后分离出全氟己二腈双脒二乙酸盐 (68g, 0.17mol)。其结构经氟 NMR 和质子 NMR 得到证实。

[0127] 催化剂 F- 全氟-3-甲氧基丙基脒三氟甲烷磺酸盐

[0128] 在配备磁力搅拌器的 100ml 烧瓶中装入溶于甲醇中的上述制备的全氟-3-甲氧基丙基脒 (10g, 0.04mol), 并用得自 3M Company (St. Paul, MN)、哈密特酸度函数 $H_0 = -13.8$

的三氟甲烷磺酸 (6.6g, 0.04mol) 滴定。本领域技术人员认识到, 哈米特酸度函数为 -13.8 对应的 $pK_a < -1$ 。真空干燥后分离出全氟 -3- 甲氧基丙基脘三氟甲烷磺酸盐 (15.2g, 0.04mol)。其结构经氟 NMR 和质子 NMR 得到证实。

[0129] 实例 1

[0130] 将含氟聚合物 A (300g) 在 6 英寸的双辊开炼机上成带 (banded), 并允许在开炼机间距的设置使得聚合物形成充足的橡胶料堆的条件下混合 2 至 3 分钟。在约 2 分钟的时间内将如表 1 所示的量的催化剂 A 缓慢地加入到橡胶料堆中。在约 3 至 4 分钟的过程中进行六处横切 (每侧 3 处)。然后将配混物从开炼机上取下来, 并将间距设置成最紧的设置方式。然后使配混物在不形成带的条件下通过最紧设置的开炼机达 6 或 7 次, 这花费大约 2 至 3 分钟。再次将配混物从开炼机上取下来, 在进行测试前使之冷却 5 至 10 分钟。

[0131] 实例 2-3 和比较例 A-D

[0132] 如 (下) 表 1 所示, 通过将催化剂替换为催化剂 B (实例 2)、C (实例 3)、D (比较例 A)、E (比较例 B) 和 F (比较例 C) 来重复实例 1。比较例 D 使用 MA 为催化剂。

[0133] 表 1

[0134]

组分	实例 1	实例 2	实例 3	比较例 A	比较例 B	比较例 C	比较例 D
含氟聚合物 A, phr	100	100	100	100	100	100	100
MA, phr	0	0	0	0	0	0	0.60
催化剂 A, phr	0.95	0	0	0	0	0	0
催化剂 B, phr	0	1.00	0	0	0	0	0
催化剂 C, phr	0	0	1.25	0	0	0	0
催化剂 D, phr	0	0	0	0.60	0	0	0
催化剂 E, phr	0	0	0	0	0.80	0	0
催化剂 F, phr	0	0	0	0	0	1.00	0

[0135] 结果

[0136] 流变特性和焦烧情况分别示于表 2 和 3 中。

[0137] 使用约 9g 未固化的、配混的样品进行固化流变特性测试, 所述测试使用由 Monsanto Company (Saint Louis, MO) 销售的 Model 2000 型 Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) 流变仪, 在 160°C、耗时 10 分钟、0.5 度弧的条件下按照 ASTM D 5289-93a 进行。测定最小扭矩 (M_L) 和最大扭矩 (M_H) (在没有达到平台期或最大扭矩时、在指定的时

间内所达到的最大扭矩)。还测定了扭矩增加至比 M_L 高 2 个单位时所用的时间 (t_{s2})、扭矩达到等于 $M_L+0.5(M_H-M_L)$ 时所用的时间 (t'_{50}) 以及扭矩达到 $M_L+0.9(M_H-M_L)$ 时所用的时间 (t'_{90})。还通过最小扭矩 (M_L) 与最大扭矩 (M_H) (在没有达到平台期或最大扭矩时、在指定的时间内所达到的最大扭矩) 之差来计算 δ 扭矩。结果见 (下) 表 2。

[0138] 表 2

[0139]

	实例 1	实例 2	实例 3	比较例 A	比较例 B	比较例 C*	比较例 D
M_L , in-lb (N-m)	1.21 (0.137)	1.24 (0.140)	1.21 (0.137)	2.06 (0.233)	3.50 (0.395)	1.18 (0.133)	1.87 (0.211)
M_H , in-lb (N-m)	3.54 (0.400)	4.35 (0.491)	4.13 (0.467)	4.70 (0.531)	8.83 (0.997)	1.49 (0.168)	4.66 (0.526)
δ 扭矩 in-lb (N-m)	2.33 (0.263)	3.11 (0.351)	2.92 (0.330)	2.64 (0.298)	5.33 (0.602)	0.31 (0.035)	2.79 (0.315)
t_g , min	6.99	4.49	3.14	2.40	1.40	—	2.02
t' 50, min	2.44	3.28	2.11	1.34	1.75	5.33	1.36
t' 90, min	7.79	7.94	5.63	3.88	5.00	8.91	3.23

[0140] * 比较样品 C 在 10 分钟循环后具有胶粘的纹理,并且 δ 扭矩小于 1.00 对所有的意图和目的而言都被视为未固化。

[0141] 使用 Monsanto Company (Saint Louis, MO) 的商品名为 Monsanto Mooney MV 2000 的流变仪,在 100℃、一分钟的预热时间、30 分钟的测试时间以及采用大转子尺寸的条件

下,按照 ASTM D 1646-04 中的 C 部分对约 50g 未固化的配混的样品进行门尼焦烧测量。测量在测试期间达到的最小粘度,并以门尼单位 (MU) 的形式记录。还测量粘度增加至比最小粘度高 5 (MU) 时的时间 (t_5) 和粘度增加至比最小粘度高 10 (MU) 时的时间 (t_{10})。

[0142] (下) 表 3 给出实例 1-3 和比较例 A-D 的门尼焦烧测试结果。

[0143] 表 3

[0144]

	实例 1	实例 2	实例 3	比较例 A	比较例 B	比较例 C	比较例 D
最小粘度 (MU)	131.5	122.5	126.9	167.9	169.8	118.5	139.6
t_5 (min)	> 30	17.51	> 30	5.07	3.18	> 30	4.03
t_{10} (min)	> 30	23.01	> 30	5.90	5.59	> 30	4.57

[0145] 本领域技术人员在不偏离本发明的范围和实质的情况下可以对本发明做出各种修改和变动,应该理解的是,不应当将本发明不当地限制在本文所给出的示例性实施例中。

[0146] 已经描述了本发明的一些实施例。然而应理解的是,可以在不偏离本发明的实质和范围的情况下做出各种修改。所有出版物和专利均以引用方式并入本文,如同每份出版物或专利都被明确地指出以引用方式分别并入本文中一样。