

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 214/26 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808122.6

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294165C

[22] 申请日 2002.4.12 [21] 申请号 02808122.6

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 12 [33] US [31] 60/283,535

[32] 2002. 4. 11 [33] US [31] 10/122,489

[86] 国际申请 PCT/US2002/011601 2002.4.12

[87] 国际公布 WO2002/083756 英 2002.10.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.13

[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 W·M·A·格罗托尔特

R·E·科尔布 K·欣策

[56] 参考文献

WO0102448A1 2001.1.11 C08F214/26

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 4 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

氟聚合物组合物

[57] 摘要

一种组合物，包含：(a)全氟聚合物，包含来自含氮固化点单体的共聚单元；(b)非氟化催化剂组合物，包含具有通式 $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'_k\}^{(+)}\}_n$ 的化合物，或在某些情况下它们的前体；其中，R是氢、烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基或芳烷基， $\{R(A)_n\}^{(-n)}$ 是酸阴离子或酸衍生物阴离子，n是阴离子中A基团的数目，Q是磷、硫、氮、砷或锑，各R'是氢或烷基、芳基、芳烷基或链烯基，k是比Q的价数大的数；和任选(c)通式 R^2-OH 的醇，其中， R^2 是烷基， R^2 可以部分氟化。还提供制造全氟聚合物的方法、增加诱导时间的方法和含有可固化或固化的全氟聚合物组合物的全氟聚合物制品。

1. 一种组合物，它主要由下述组分组成：

(a) 全氟聚合物，其包含占氟聚合物总量的 0.1-5 摩尔%来自含氮固化点单体的共聚单元；

(b) 占氟聚合物总量的 0.01-10 摩尔%非氟化催化剂组合物，其包含具有通式 $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'_k\}^{(+n)}$ 的化合物，或分开加入或以混合物加入的它们的前体；

其中，R 是氢、共价键、 C_1-C_{20} 烷基或链烯基、 C_3-C_{20} 环烷基或环烯基、或 C_6-C_{20} 芳基或芳烷基， $\{R(A)_n\}^{(-n)}$ 是酸阴离子或酸衍生物阴离子，n 是 1-5，Q 是磷、硫、氮、砷或锑，各 R' 独立地是氢或取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、芳基、芳烷基或链烯基，条件是，当 Q 是氮并且组合物中仅有的全氟聚合物主要由 TFE、全氟乙烯基醚以及包含腈基的全氟乙烯基醚固化点单体的三元共聚物组成时，并不是每个 R' 都为 H，k 是比 Q 的价数大的数；其中所述整个组合物不含过氧化物；

任选的(c) 每 100 重量份氟聚合物 0.01-10 重量份通式 R^2-OH 的醇类，其中， R^2 是有 1-20 个碳原子的烷基， R^2 可以部分被氟化；

任选的(d) 填料，它选自氟聚合物填料、炭黑以及它们的组合；

任选的(e) 另外的固化剂物质，它选自铵盐、产生氨的化合物、取代的三嗪衍生物、未取代的三嗪衍生物、双酰氨基脲和有机锡化合物；和

任选的(f) 活性助剂。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述 A 选自： COO 、当 R 是氢、芳基或芳烷基时的 O 、 SO_3 、 SO_2 、 SO_2NH 、 PO_3 、 CH_2OPO_3 、 $(CH_2O)_2PO_2$ 、 C_6H_4O 、 OSO_3 、 SO_2NR' 、 SO_2NSO_2R' 和 SO_2CRSO_2R' 。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于 $R(A)_n$ 的前体具有选自下列的通式： $RCOOM$ 、 $ROSO_3M$ 、 RSO_3M 和 ROM ，其中，M 是氢或碱金属或碱土金属。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于 $R(A)_n$ 选自： C_6H_5COO ； PhO ； $CH_3-(CH_2)_p-O-SO_3$ ，p 为 1-10； $RCOO$ ，R 是 C_1-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基； $^{(-)}OOC-(CH_2)_p-COO^{(-)}$ ，p 为 0-10；和 $Ph-((CH_2)_p-COO^{(-)})_q$ ，p 和 q 各自是 1-4；和两种或更多种这样化合物的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于 $R(A)_n$ 选自通式 $^{(-)}O_z-Ph-G_y-Ph-O_z^{(-)}$ ，其中，G 是一根键、或二官能脂族基团、环脂基或 C_1-C_{13} 芳基、或硫代、氧代、羰基、亚磺酰基或磺酰基，G 和/或 Ph 可任选被至少一个氯原子取代，y 为 0 或 1，z

为 1 或 2, 多氧化合物的任一芳环可任选被至少一个氯原子或溴原子、或羧基或酰基或烷基取代; 和两种或更多种这样化合物的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于 $R(A)_n$ 选自通式 $^{(-)}O-Ph-C(CX_3)_2-Ph-O^{(-)}$, 其中, X 是 H 或 Cl; 和两种或更多种这样化合物的混合物。

7. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于 $R(A)_n$ 选自乙酸根、苯甲酸根和碳酸根。

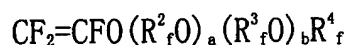
8. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于 $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'_k\}^{(+n)}$ 选自 $(QR'_k)^{(+)}(AQR'_k)^{(-)}$ 、 $(QR'_4)^{+}(CO_3^{2-})R$ 、 $(QR'_4)^{+}CO_3^{2-}$ 、 $(QR'_4)^{+}SO_4^{2-}$ 、 $(QR'_4)^{+}OH^-$ 、 $(PR'_4)^{+}CO_3^{2-}$ 、 $(PR'_4)^{+}OH^-$ 和 $(PR'_4)^{+}SO_4^{2-}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于 QR'_k 的前体选自: 四甲基磷、三丁基烯丙基磷、三丁基苄基磷、二丁基二苯基磷、四丁基磷、三丁基(2-甲氧基)丙基磷、三苯基苄基磷、四苯基磷、苯基三甲基铵、四戊基铵、四丙基铵、四己基铵、四庚基铵、四甲基铵、四丁基铵、三丁基苄基铵、三丁基烯丙基铵、四苄基铵、四苯基铵、二苯基二乙氨基铵、三苯基苄基铵、8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-碳烯磷、苄基三(二甲基氨基)磷和二(苄基二苯基磷)亚胺磷。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述催化剂组合物原位制备。

11. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述催化剂组合物由溶解于溶剂的组分制备。

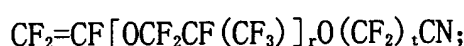
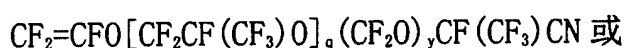
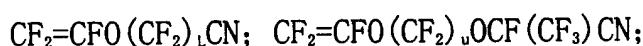
12. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述全氟聚合物包含来自下列的共聚单元: (i) 四氟乙烯和任选的(ii)一种或多种下式的全氟乙烯基醚:



其中, R_f^2 和 R_f^3 可以是相同或不同的 1-6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基; a 和 b 各自为 0 或 1-10 的整数; R_f^4 是 1-6 个碳原子的全氟烷基。

13. 如权利要求 12 所述的组合物, 其特征在于所述全氟聚合物还包含来自全氟烯烃的共聚单元。

14. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述含氮固化点单体是具下式的含腈单体:



其中, $L=2-12$; $q=0-4$; $r=1-2$; $y=0-6$; $t=1-4$; $u=2-6$ 。

15. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述组合物还包含选自氟聚合物填料、炭黑以及它们的组合的填料。

16. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述全氟聚合物选自氟弹性体和氟塑料。

17. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述组合物的诱导时间在 175°C 的温度时小于 15 分钟。

18. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述组合物的防焦烧性大于相同温度下测试的比较组合物的防焦烧性, 所述比较组合物具有相同的全氟聚合物和六亚甲基四胺固化剂。

19. 如权利要求 1-9 中任一项所述的组合物, 所述组合物还包含另外的固化剂物质和任选的活性助剂, 所述另外的固化剂物质选自铵盐、产生氨的化合物、取代的三嗪衍生物、未取代的三嗪衍生物、双酰氨基脒和有机锡化合物。

20. 一种成形制品, 其包含如前述权利要求中任一项所述的全氟聚合物组合物。

21. 一种制备全氟聚合物组合物的方法, 其包括形成包含全氟聚合物的混合物, 所述全氟聚合物主要由下列组分组成: 占氟聚合物总量的 0.1-5 摩尔%来自含氮固化点单体的共聚单元; 占氟聚合物总量的 0.01-10 摩尔%非氟化催化剂组合物, 它包含具有通式 $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'_k\}^{(+n)}$ 的化合物, 或分开加入或以混合物加入的它们的前体, 其中 R 是氢、共价键、 C_1-C_{20} 烷基或链烯基、 C_3-C_{20} 环烷基或环烯基、或 C_6-C_{20} 芳基或烷芳基, $\{R(A)_n\}^{(-n)}$ 是酸阴离子或酸衍生物阴离子基团, 它可以是杂环的, n 是 1-5, Q 是 P、S、N、As 或 Sb, 各 R' 独立地是氢或取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、芳基、芳烷基或链烯基, 条件是, 当 Q 是氮并且组合物中仅有的全氟聚合物主要由 TFE、全氟乙烯基醚以及包含脒基的全氟乙烯基醚固化点单体的三元共聚物组成时, 并不是每个 R' 都为 H, k 是比 Q 的价数大的数; 其中所述整个组合物不含过氧化物; 和

任选的另外的固化剂物质, 它选自铵盐、产生氨的化合物、取代的三嗪衍生物、未取代的三嗪衍生物、双酰氨基脒和有机锡化合物;

任选的活性助剂;

任选的填料, 它选自氟聚合物填料、炭黑以及它们的组合; 和

每 100 重量份氟聚合物任选存在 0.01-10 重量份通式 R^2-OH 的醇, 其中, R^2

是 C_6-C_{20} 烷基。

22. 一种增加可固化全氟聚合物组合物的诱导时间的方法，该方法包括下列步骤：

a) 提供全氟聚合物，该全氟聚合物包含占氟聚合物总量的 0.1-5 摩尔%来自含氮固化点单体的共聚单元；

b) 在全氟聚合物中加入占氟聚合物总量的 0.01-10 摩尔%非氟化催化剂组合物，该催化剂组合物主要由下列组分组成：具有通式 $\{RA\}^{(-n)}\{QR'_k^{(+)}\}_n$ 的化合物，或分开加入或以混合物加入的它们的前体；其中，R 是氢、共价键、 C_1-C_{20} 烷基或链烯基， C_3-C_{20} 环烷基或环烯基、或 C_6-C_{20} 芳基或烷芳基， $\{RA\}^{(-n)}$ 是酸阴离子或酸衍生物阴离子；n 是 1-5；Q 是 P、S、N、As 或 Sb；各 R' 独立地是氢或取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、芳基、芳烷基或链烯基，条件是，当 Q 是氮并且组合物中仅有的全氟聚合物主要由 TFE、全氟乙烷基醚以及包含腈基的全氟乙烷基醚固化点单体的三元共聚物组成时，并不是每个 R' 都为 H；k 是比 Q 的价数大的数；其中所述整个组合物不含过氧化物；和任选的另外的固化剂物质，它选自铵盐、产生氨的化合物、取代的三嗪衍生物、未取代的三嗪衍生物、双酰氨基脒和有机锡化合物；和任选的活性助剂；以及任选地

c) 每 100 重量份氟聚合物加入 0.01-10 重量份通式 R^2-OH 的醇，其中， R^2 是 C_1-C_{20} 烷基， R^2 可以部分被氟化。

23. 如权利要求 21 或 22 所述的方法，所述方法还包括下列步骤：

a) 使所述混合物成形；

b) 任选固化所述的成形混合物；和

c) 任选热老化所述固化的混合物。

24. 如权利要求 21 或 22 所述的方法，其特征在于催化剂以选自下列的形式加入：化合物、催化剂前体混合物、催化剂各组分分开加入到全氟聚合物组合物中。

25. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于所述固化步骤包括平板固化和任选的后固化。

26. 一种成形制品，按照如权利要求 23 所述方法制备。

氟聚合物组合物

技术领域

本发明涉及一种具有含氮固化点组分以及用于固化该氟聚合物的催化剂组合物的可固化氟聚合物组合物。

背景技术

含氟聚合物(也称作氟聚合物)是一类工业上有用的材料。氟聚合物包括,例如,交联的氟弹性体,非交联的氟弹性体胶料,以及半结晶氟塑料。氟弹性体显示了明显的耐高温,耐恶劣化学环境的特性。因此,含氟聚合物特别适合在置于高温或/和腐蚀性化学品的体系中,用作密封条,密封圈,以及其它模制件。这类制件广泛地用于汽车、化学处理,半导体,航天,石油工艺以及其它领域。

氟弹性体通常含有固化点组分,以便于弹性体在有催化剂的情况下硫化。一类有用的固化点组分包括含有腈基的单体,有机锡催化剂已用作该单体的固化组分。这类催化剂可在固化产品中留下不希望有的可提取的金属残留物,因此它们对环境是不良的。产生氮的化合物也已用作固化体系的组分。这些固化体系在加工时缺少所需水平的流变控制性。

发明概述

一方面,本发明涉及包含下列组分的组合物:(a)有来自含氮固化点单体的共聚单元的氟聚合物;(b)包含具有下面通式(1)化合物的非氟化的催化剂组合物,或在某些情况下分开加入或以混合物加入的它们的前体;和任选(c)通式 R^2-OH 的醇,其中, R^2 是有 1-20 个碳原子的烷基, R^2 可以部分氟化;通式(1)如下:



式(1)中, R 是氢、共价键或有 1-20 个碳原子的烷基或链烯基,有 3-20 个碳原子的环烷基或环烯基、或有 6-20 个碳原子的芳基或烷芳基。R 可含有至少一个杂原子,即非碳原子,如 O、P、S 或 N。R 还可被取代,如 R 基团中的一个或多个氢被 Cl、Br 或 I 取代。n 是 1-5。

$\{R(A)_n\}^{(n)}$ 是酸阴离子或酸衍生物阴离子, 其中, A 可以是例如 COO 、 SO_3 、 SO_2 、 SO_2NH 、 PO_3 、 CH_2OPO_3 、 $(CH_2O)_2PO_2$ 、 C_6H_4O 、 OSO_3 、 O (在 R 是氢、芳基或烷芳基的情况)、 SO_2NR' 、 SO_2NSO_2R' 和 SO_2CRSO_2R' , 较好是 COO 、 O 、 C_6H_4O 、 SO_3 、 OSO_3 或 SO_2NR' , 最好是 COO 、 O 、 SO_3 和 OSO_3 ; R' 定义为 R (上面的), 尤其对 R' 的选择可以和连接到 A 上的 R 相同或不同, 一个或多个 A 基团可连接到 R 上;

Q 是磷(P)、硫(S)、氮(N)、砷(As)或锑(Sb), k 是比 Q 的价数大的数。

各 R' 可独立地是氢、或有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基、或链烯基, 只要当 Q 是氮并且组合物中的氟聚合物基本上是由 TFE、全氟乙烯基醚以及包含腈基的全氟乙烯基醚固化点单体的三元共聚物组成时, 并不是每个 R' 都为 H。即, 当特定的三元共聚物在组合物中是仅有的氟聚合物时, QR'_k 不是 NH_4 , 但是, NR'_4 、 NHR'_3 和 $NH_2R'_2$ 都在本发明的一些实施方案的范围之内。例如, 当固化点单体是含氮的部分氟化的乙烯基醚时, QR'_k 基团可以是 NH_4 。

合适取代基的例子包括: 除了氟的卤素 (如氯、溴、碘)、氰基、 OR^3 和 $COOR^3$, 其中的 R^3 选自氢、或碱金属或碱土金属, 较好的是 H、K、Na 和 NH_4 , C_1 - C_{20} 烷基、芳基、芳烷基、链烯基和 R 基团 (如上面所述)。此外, 任何一对所述的 R' 基团可以彼此连接和 Q 原子形成杂环。所述组合物不含过氧化物, 并且其诱导时间在约 $175^\circ C$ 的温度时小于约 15 分钟。

另一方面, 本发明提供了制备氟聚合物组合物的方法, 该方法涉及提供上述的组合物、混合、成形、固化 (即平板硫化和任选的后固化)、以及任选加熟老化所述组合物。本发明还提供提高可固化氟聚合物的防焦烧性 (也称作焦烧安全性) 的方法, 该方法包括如下步骤: 提供包含来自含氮固化点单体的共聚单元的氟聚合物, 在该氟聚合物中加入非氟化的催化剂组合物, 该组合物包含具有通式 $\{R(A)_n\}^{(n)}\{QR'_k\}^{(k)}$ 的化合物或分开加入或以混合物加入的它们的前体, 式中, R、A、Q、 R' 和 k 按照上面对式 (1) 的定义。所述催化剂组合物不含过氧化物。本发明还提供包含该可固化或已固化的组合物的制品, 如胶管、密封圈和 O 形环。

组合物保持了使用含氮固化点单体 (即含腈基固化点单体) 的优点, 如在使用有机锡化合物或产生氮的化合物作为这类固化点单体的催化体系时通常能得到的高温性能。同时, 这种组合物具有改善了的性能, 如与使用有机锡化合物制备的材料相比, 改善了压缩变形值。

此外, 本发明组合物具有可控制的固化开始时间 (也称作诱导时间) 和固化温度, 使得可以进行各种加工操作如模压或挤出, 不必担心常见的早期固化 (焦烧)。因此, 本发明提供了优于已知的产生氮的固化体系如 WO 00/09569 和 WO 00/09603

中所述的那些体系的防焦烧性。本发明的后固化组合物显示至少和没有使用本发明组合物制成的可比的氟聚合物胶料同样优良的物理性能，同时还得到这些优点。

本发明组合物对预计置于高温和/或恶劣化学环境中的应用有用。

下面描述本发明的一个或多个实施方案的细节。由这些描述和权利要求书可以理解本发明的其它特征、目的和优点。

详细描述

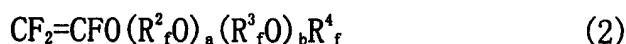
本发明的组合物包含氟聚合物、式(1)催化剂组合物和任选的醇。

合适的氟聚合物包括来自含氮单体和较好的至少两种主要单体的共聚单元。适合于主要单体的单体的例子包括：全氟烯烃(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)和任选的含氢单体如烯烃(如乙烯、丙烯等)以及偏二氟乙烯(VDF)。这类氟聚合物包括例如氟弹性体胶料和半结晶的氟塑料。

当氟聚合物被全卤化，较好是全氟化时，该聚合物包含至少 50 摩尔%来自 TFE 和/或 CTFE 的共聚单元，并任选包含 HFP。氟聚合物的其余共聚单元(10-50 摩尔%)由一种或多种全氟乙烯基醚和合适的含氮固化点单体(如含腈基乙烯基醚或含 midate 乙烯基醚)构成。固化点单体占弹性体的约 0.1-5 摩尔%(约 0.3-2 摩尔%更好)。

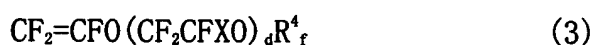
当氟聚合物未全氟化时，这种聚合物包含约 5-90 摩尔%来自 TFE、CTFE 和/或 HFP 的共聚单元，以及约 5-90 摩尔%来自 VDF、乙烯、和/或丙烯的共聚单元、最多约 40 摩尔%来自乙烯醚的共聚单元以及约 0.1-5 摩尔(约 0.3-2 摩尔%更好)合适的含氮固化点单体。

合适的全氟乙烯基醚包括通式(2)的那些化合物：



其中 R_f^2 和 R_f^3 是相同或不同的有 1-6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基；a 和 b 各自为 0 或 1-10 的整数； R_f^4 是 1-6 个碳原子的全氟烷基。

全氟烷基乙烯基醚的较好一类包括下式(3)的化合物：

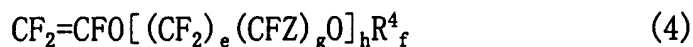


其中，X 是 F 或 CF_3 ；d 为 0-5， R_f^4 是 1-6 个碳原子的全氟烷基。

最好的全氟烷基乙烯基醚是，参见上面的式(2)或式(3)，其中 d 为 0 或 1， R_f^2 、 R_f^3 和 R_f^4 各自含有 1-3 个碳原子的那些化合物。这样的全氟化醚的例子包括全氟

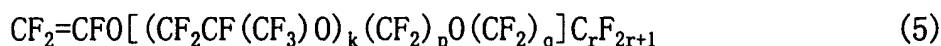
甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚和全氟丙基乙烯基醚。

其它有用的全氟化单体包括下式(4)的化合物：



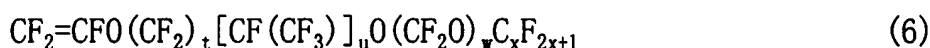
其中， R^4_f 是 1-6 个碳原子的全氟烷基， e 为 1-5， g 为 0-5， h 为 0-5， Z 是 F 或 CF_3 。这类化合物中较好的是其中的 R^4_f 是 C_3F_7 ， e 为 1 或 2， g 为 0 或 1 和 h 为 1 的那些化合物。

对本发明有用的另外全氟烷基乙烯基醚单体包括下式(5)的化合物：



其中， k 为 0-10， p 为 1-6， q 为 0-3， r 为 1-5。这类化合物中较好的包括其中 k 为 0 或 1， p 为 1-5， q 为 0 或 1， r 为 1 的化合物。

对本发明有用的全氟烷氧基乙烯基醚包括下式(6)的化合物：



其中， t 为 1-3， u 为 0-1， w 为 0-3， x 为 1-5，较好为 1。有用的全氟烷氧基乙烯基醚的代表性具体例子包括 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_3]$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3]$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{OCF}_3]$ 。还可以使用全氟烷基乙烯基醚和全氟烷氧基乙烯基醚的混合物。

对本发明有用的全氟烯烃包括下式(7)的那些化合物：



其中， R^5_f 是氟或有 1-8 个碳原子，较好为 1-3 个碳原子的全氟烷基。

此外，当氟聚合物未全氟化时，本发明氟聚合物中可以使用部分氟化单体或含氢单体如烯烃(如乙烯、丙烯等)。

有用的氟聚合物的一个例子是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构成。这类共聚物中，共聚的全氟化醚单元占聚合物中存在的总单体单元的约 10-50 摩尔%(15-35 摩尔%更好)。

在有来自含氮固化点单体的共聚单元的氟聚合物中，可以加入一种或多种其它氟聚合物。此外，一种或多种其它氟聚合物(可包括一种或多种共聚物)可以和具有来自含氮固化点单体的共聚单元的氟聚合物掺混。在掺混物和/或共聚物中有用的其它氟聚合物包括上述所列的全部，并包括包含上述共聚单元的均聚物和共聚物。例如，聚四氟乙烯(PTFE)和 PFA(四氟乙烯和全氟乙烯基醚)是有用的。其它氟聚合物可以没有来自含氮固化点单体的共聚单元和/或包含适合于选择的固化体系的反应点。例如，两种不同的氟聚合物，(各自具有来自含氮固化点单体，如

包含腈基单体的共聚单元)可以掺混,形成用于本发明的氟聚合物。

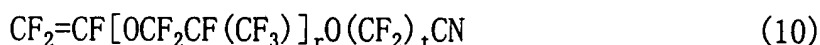
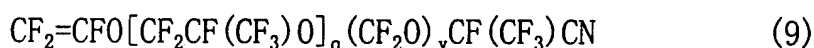
可包含另一种氟聚合物和如下面描述的另一种固化剂,以提供特定性能。例如,可包含适合过氧化物固化的氟聚合物和一种过氧化物固化剂,以提高化学稳定性。这样的掺混物综合了其热稳定性和化学稳定性,还能提供经济上的益处。这些其它的固化剂还可用于固化含氮氟聚合物的掺混物,而不必包含没有含氮固化点单体的氟聚合物。

有含氮固化点单体的氟聚合物占总氟聚合物的量,与没有本发明组合物的对比的氟聚合物相比,以能充分提高热稳定性为宜。本发明中,此量一般至少为氟聚合物总量的 25 重量%,至少 50 重量%更好。一些实施方案中,这种氟聚合物全部由含氮共聚单元构成。

可以采用本领域已知的方法制备氟聚合物。例如,通过单体的自由基聚合,以含水乳液聚合或在有机溶剂中的溶液聚合来进行聚合。当要求氟聚合物掺混物时,加入的较好途径是通过以选定比例掺混氟聚合物胶乳,随后凝结和干燥。

端基性质和量对实施本发明氟弹性体固化并不是关键性的。例如,聚合物可以包含由 APS/亚硫酸盐体系产生的 $\text{SO}_3^{(-)}$ 端基,或聚合物可包含由 APS 引发剂体系产生的 $\text{COO}^{(-)}$ 端基,或氟弹性体可具有“中性”端基,如使用氟亚磺酸盐引发剂体系或有机过氧化物产生的端基。任何种类的链转移剂可以明显减少端基数量。如果需要,如为了改进加工,可以使强极性端基如 $\text{SO}_3^{(-)}$ 存在最小,并在 $\text{COO}^{(-)}$ 端基情况,通过后处理(脱羧基化)减少其数量。

固化点组分允许固化所述氟聚合物。固化点组分可以部分或全部氟化。至少一种氟聚合物的至少一种固化点组分包括含氮基团。对本发明固化点单体有用的含氮基团的例子包括腈基、imidate、脒、酰胺、酰亚胺、氧化胺(amine-oxide)基团。有用的含腈基固化点单体包括含腈基的氟化烯烃和含腈基的氟化乙烯基醚,如下面列举的:



其中,参见上通式, $L=2-12$; $q=0-4$; $r=1-2$; $y=0-6$; $t=1-4$; $u=2-6$ 。这样单体的代表例包括; $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二噁-1-辛烯)(perfluoro(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-octene)和 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 。

用于本发明的另一种合适的固化点组分是能参与过氧化物固化反应的含卤素的氟聚合物或氟化单体。这样的卤素存在于氟聚合物链和/或末端位置。卤素通常是溴或碘。共聚反应宜沿氟聚合物链引入卤素。以这种途径,上述氟聚合物组分的选择与合适的氟化固化点单体结合。这样的单体可选自,例如,通式 $Z-R_f-O_x-CF=CF_2$, 其中 Z 是 Br 或 I, R_f 是取代的或未取代的 C_1-C_{12} 氟代亚烷基,它们可以全部氟化并可含有一个或多个醚氧原子, x 为 0 或 1。当 x 为 0 时,溴-或碘-氟烯烃的例子包括一溴二氟乙烯、一溴三氟乙烯、一碘三氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1 等。当 x 为 1 时,溴-或碘-氟乙烯基醚的例子包括 $BrCF_2OCF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_3CF(Br)CF_2OCF=CF_2$ 等。此外,可以使用非氟化的溴-或碘-烯烃,如溴乙烯和 4-溴-1-丁烯。

固化点组分在氟聚合物侧链位置的量一般约为 0.05-5 摩尔%(更好约为 0.1-2 摩尔%)。

固化点组分还可以在氟聚合物链的末端。使用链转移剂或引发剂,将卤素引入末端位置。一般,合适的链转移剂在聚合物制备期间加入反应介质中,或源自合适的引发剂。

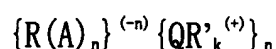
有用的链转移剂的例子包括具有式 R_fZ_x 的那些,该式中, R_f 是取代或未取代的 C_1-C_{12} 氟代烷基,可以是全氟化的, Z 是 Br 或 I, x 为 1 或 2。涉及溴化物的具体例子包括 CF_2Br_2 、 $Br(CF_2)_2Br$ 、 $Br(CF_2)_4Br$ 、 $CF_2(Cl)Br$ 、 $CF_3CF(Br)CF_2Br$ 等。

有用的引发剂例子包括 $NaO_2S(CF_2)_nX$, 其中, X 是 Br 或 I, n 为 1-10。

固化点组分在氟聚合物末端位置量一般约为 0.05-5 摩尔%(更好约为 0.1-2 摩尔%)。

固化点组分的组合也是有用的。例如,能参与过氧化物固化反应的含一个卤素的氟聚合物还可含有一个含氮的固化点组分,如含腈基固化点组分。一般,在氟聚合物中引入的固化点组分总量约为 0.1-5 摩尔%(更好约 0.3-2 摩尔%)。

使用非氟化的有机-镨催化剂组合物,使本发明的氟聚合物组合物至少部分固化,该催化剂组合物是有机-镨(如卤化物、氢氧化物、醇盐等)与酸或酸盐的反应产物。这种催化剂组合物包含具有下面通式的化合物:

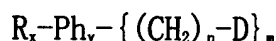


其中, R、A、Q、R' 和 k 如上面所述。较好的阴离子包括 R 选自烷基、苄基和苯基,且 A 选自 COO^- 、 SO_3^- , 和在 R 是芳基或烷芳基时 A 为 O 的那些阴离子。

本发明的催化剂组合物可以是水合的或无水的。催化剂可以是与水和/或醇的

配合物。催化剂可用任何已知的方法制备。催化剂制备的一个例子涉及将市售的氢氧化物前体转化为苯甲酸盐或乙酸盐配合物。另一个例子涉及卤化物镧盐与酸金属盐在溶剂中反应,过滤沉淀的金属卤化物并除去溶剂。本领域技术人员会理解其它的反应路线。

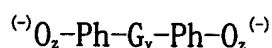
具体而言,本发明催化剂中的 $R(A)_n$ 阴离子可以是羧酸根、醇盐、硫酸根、磺酸根或酚盐。本文中,“取代的”指被不会影响需要的产物的取代基取代,“Ph”是苯基。合适的阴离子包括下式的非全氟化阴离子:



其中,各 R_x 可以是相同或不同的 1-10 个碳原子的链烯基或烷基,它们可以是取代或未取代的, x 为 0-5, y 为 0 或 1, n 为 0-10, m 为 1-5, D 选自 COO 、 OSO_3 、 SO_3 和 O (当 y 为 1 时),条件是 x 与 m 的和等于或小于 6 且只要 x 和 y 不能都为 0。

有用的阴离子例子包括: $Ph-COO$ 、 $Ph-O$ 、 $CH_3-(CH_2)_p-O-SO_3$ (当 p 为 1-10 时) 和通式 $R-COO$ 的羧酸根, R 是 1-10 个碳原子的链烯基、烷基,如乙酸根、丙酸根,或 6-20 个碳原子的芳基。多羧酸根、多硫酸根、多磺酸根及其组合也是有用的,如 $^{(-)}OOC-(CH_2)_p-COO^{(-)}$ 和 $^{(-)}OOC-(CH_2)_p-OSO_3^{(-)}$ (其中 p 为 0-10), 和 $Ph-((CH_2)_p-COO^{(-)})_q$ (其中, p 和 q 各自为 1-4)。双官能羧酸的较好例子的草酸。此外,上述两种或更多种化合物的组合可以用于式 1 中的 $R(A)_n$ 。

代表性的芳族多氧化合物包括非全氟化的二-、三-和四-氧苯、萘和蒽以及下式的双酚:



其中, G 是一根键、或双官能脂族基团、环脂基或有 1-13 个碳原子的芳基、或硫代、氧、羰基、亚磺酰基或磺酰基, G 和/或 Ph 可任选被至少一个氯或氟原子取代, y 为 0 或 1, 各 z 独立地为 1 或 2, 多氧化合物的任一芳环可任选被至少一个氯原子或溴原子、或羧基或酰基 (如 $-COR$, R 是 H 或 C_1-C_8 烷基、芳基或环烷基) 或有如 1-8 个碳原子的烷基取代。在上述双酚式中,氧原子可连接在任一环的任何位置 (除 1-位外)。也可以使用两种或多种这样化合物的混合物。 $R_x-Ph-O-QR'_k$ 的单或双配合物也是有用的。这类化合物的较好一类包括双酚,如具有通式 $^{(-)}O-Ph-C(CX_3)_2-Ph-O^{(-)}$, 其中, X 是 H 或 Cl 。当使用多官能酸时,可以使用与 QR'_k 的单-、二-和多配合物。

如本领域已知的,有机镧是路易斯碱 (如膦、胺和硫化物) 的共轭酸,可以通过所述路易斯碱与合适的烷基化剂 (烷基卤化物或酰基卤) 反应,导致路易斯碱的电

子给体原子的原子价扩大并在有机-磷化合物上产生正电荷,形成上述有机磷。用于本发明的较好有机磷化合物含有至少一个结合在有机部分的杂原子,即非碳原子如 P、S 或 N。

对本发明特别有用的一类季有机磷化合物广义上包括相对正的离子和相对负的离子,其中,磷、硫或氮一般是正离子的中心原子,负离子是非氟化的烷基或环烷基酸阴离子。

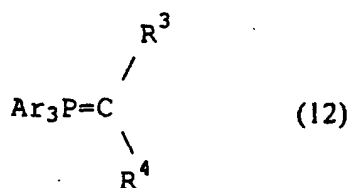
当 Q 是磷时合适的前体化合物的例子包括:四甲基磷、三丁基烯丙基磷、三丁基苄基磷、二丁基二苯基磷、四丁基磷、三丁基(2-甲氧基)丙基磷、三苯基苄基磷和四苯基磷。这些磷可以是氢氧化物、氯化物、溴化物、醇盐、酚盐等。优选四烷基磷氢氧化物和四烷基磷醇盐。

还可以使用季有机磷化合物作为无机盐。例如,选择 A 为氧, R 为与 QR'_k 相同或类似的物质, $\{QR'_k\}^{(+)}\{AR\}^{(-)}$ 或 $\{QR'_k\}^{(+)}\{AQR'_k\}^{(-)}$ 形式的盐,如 $(QR'_4)^+(\text{CO}_3^{2-})R$ 、 $(QR'_4)_2\text{CO}_3^{2-}$ 、 $(QR'_4)_2\text{SO}_4^{2-}$ 是有用的。同样, $\{QR'_k\}^{(+)}\{OR\}^{(-)}$ 形式的盐如 $(QR'_4)^+\text{OH}^-$ 是有用的。因此, $\{R(A)_n\}^{(-)}$ 基团包括如碳酸根、硫酸根和其它无机酸阴离子的物质以及与 QR' 相同或类似的物质。在本段中, R、R'、A、Q、k 参见上面式 1 的描述。具体而言,磷盐如 $(PR'_4)_2\text{CO}_3^{2-}$ 、 $(PR'_4)^+\text{OH}^-$ 、 $(PR'_4)_2\text{SO}_4^{2-}$ 等可用于本发明。其中,优选碳酸盐。

另一类磷化合物包括选自氨基-磷、正磷(如三芳基正磷)和含磷亚胺磷(iminium)化合物的那些化合物。

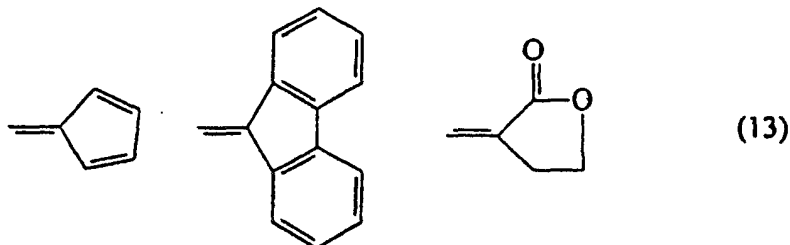
用于本发明的氨基-磷化合物包括本领域,例如在美国专利 4,259,463 (Moggi 等)所述的那些化合物。

对本发明有用的一类磷化合物包括正磷化合物,如三芳基正磷化合物;后一化合物中有些为已知,并为本领域所描述,例如可参见美国专利 3,752,787 (de Brunner),此专利的内容在此引为参考。这样的正磷化合物首先与酸反应形成盐,然后此盐用作固化剂组分。对本发明有用的三芳基正磷化合物中一些具有下面通式 (12):



其中, Ar 是芳基,选自苯基、取代的苯基(如甲氧基苯基、氯苯基、甲苯基)和其

它已知基团如萘基。 R^3 和 R^4 选自下列：(1) 各自选自不同基团；(a) 在 R^3 情况下，氢、甲基、乙基、丙基和烷氧羰基(C_1 - C_6 烷基)，(b) 在 R^4 情况下，烷氧羰基(C_1 - C_6 烷基)氰基和 $-CONH_2$ ；(2) 单-基团，单-基团与碳原子连接形成选自如下的环基：



代表性的磷化合物包括苄基三(二甲基氨基)氯化磷和二(苄基二苯基磷)氯化亚胺磷。

对本发明有用的硫化合物具有至少一个与阴离子离子缔合并通过碳-硫共价键共价键合到三个有机部分(R')的硫原子。所述有机部分可以相同或不同。硫化合物可以有一个以上的相对正的硫原子，如 $[(C_6H_5)_2S^+(CH_2)_4S^+(C_6H_5)_2]2Cl^-$ ，两个碳-硫共价键可以在二价有机部分的碳原子之间，即硫原子可以是在环结构中的杂原子。

对本发明有用的一类硫化合物包括具有下式的盐：



其中， R^5 、 R^6 和 R^7 可以相同或不同，条件是这些基团中至少一个是芳基，这些基团可选自 C_4 - C_{20} 芳基(如，取代和未取代的苯基、噻吩基和呋喃基)和 C_1 - C_{20} 烷基。烷基包括取代的烷基(例如，取代基如除氟外的卤素、羟基、烷氧基、芳基)。Z 选自氧；硫； $>S=O$ ； $>C=O$ ； $-SO_2-$ ； $-NR^8-$ (其中， R^8 是芳基或酰基(如乙酰基、苯甲酰基等))；碳-碳键和 $-CR^9R^{10}-$ (R^9 和 R^{10} 选自氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_2 - C_4 链烯基)。

较好的，硫化合物对 R' 具有至少一个芳基。

当 Q 是氮时，较好的正离子具有 NR'_4 或 HNR'_3 的通式， R' 如上所述。用作前体化合物的代表性季有机-铵包括：苄基三甲铵、四戊基铵、四丙基铵、四己基铵、四庚基铵、四甲基铵、四丁基铵、三丁基苄基铵、三丁基烯丙基铵、四苄基铵、四苯基铵、二苯基二乙氨基铵、三苯基苄基铵、8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-碳烯铵(undec-7-enium)、苄基三(二甲基氨基)磷和二(苄基二苯基磷)亚胺磷。这些铵化合物可以是氢氧化物、氯化物、溴化物、醇盐、酚盐等。这些正离

子中,优选四丁基铵和四苯基铵。当Q是As或Sb时,优选的正离子包括四苯基氯化砷𨭎和四苯基氯化锑𨭎。总之,对这种催化剂的正离子更优选四烷基磷化合物。

本发明中还可以使用有机-𨭎化合物的混合物。

上述前体一般可购得(如,从Ardrich Chemicals, Milwaukee, WI购得)或通过本领域已知的方法制备。

对制备本发明催化剂有用的碳氢化合物的酸或盐具有如下通式:RCOOM、RSO₃M、ROSO₃M或ROM。这些通式中,R如对上述通式(1)的描述,M是氢、或碱金属或碱土金属。对R的代表性物质有上述的羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐和酚盐。

此外,可以使用上述两种或多种催化剂化合物的混合物,包括两种或多种R(A)_n基团和/或两种或多种QR'_k基团的混合物。

本发明的催化剂组合物可通过任何合适的方法制备。例如,用作本发明催化剂组合物的活性配合物的两种组分,{R(A)_n}⁽⁻ⁿ⁾{QR'_k⁽⁺⁾}_n可以酸或盐分开加入,如RAX(其中,X选自氢或碱金属或碱土金属,其中较好是H、K、Na和NH₄)和QR'_kZ(其中,Z选自阴离子,可以是有机或无机的阴离子,较好是Cl、Br、OH、OR³或SO₄)。两种组分可分开加入到本发明的弹性体胶料中,或以混合物加入。这种方法中,活性配合物在处理、加热和固化期间原位形成。为避免污染或夹带可提取物,这对清洁的应用(如半导体)尤其重要,配合物应在加入到氟弹性体组合物之前制备,产生的盐XZ应在活性配合物加到弹性体胶料中之前过滤或洗涤除去。其它本领域已知的合适方法也可用于制备该催化剂组合物。例如,催化剂组合物的两种组分可以溶解在合适的溶剂中(如醇),之后沉淀并且过滤除去产生的盐XZ。通过作为𨭎氢氧化物或醇𨭎盐形式的𨭎组分与催化剂组合物的酸组分反应(如Bu₄NOH与RCOOH反应),可避免形成盐。活性配合物可在溶解于溶剂时或以干化合物加入到弹性体胶料中。过量的QR'_k化合物(如四烷基氯化𨭎)或游离酸(如RAH)不会对聚合物的性能产生不利影响。

使用有效量的选择的固化剂化合物({R(A)_n}⁽⁻ⁿ⁾{QR'_k⁽⁺⁾}_n)来交联氟聚合物。当固化剂量太低时,氟聚合物不能充分交联达到要求的物理性能和/或交联会比要求的慢。当固化剂量过高时,氟聚合物会交联成为柔顺性低于要求的材料和/或对于要求的工艺/条件交联过快。具体组合物的选择会影响需要的固化剂量。例如,选择的填料类型和/或量会相对于类似但没有填料的组合物减慢或加速固化,需适当地调节固化剂的量,这是本领域技术人员已知的。

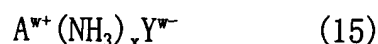
氟聚合物的组成也影响一种或多种固化剂的量。例如，当使用含腈基氟聚合物和另一种没有腈基固化点的氟聚合物的掺混物时，使用有效量的第一选择的固化剂化合物来交联具有来自含腈基单体的共聚单元的氟聚合物，并用有效量的第二选择的固化剂化合物来交联另一氟聚合物。第一和第二选择的固化剂可以具有相同或不同的组成。即，选择的固化剂中一种或两种具有交联一种氟聚合物或两种氟聚合物的功能。

一般，可包含一种以上组成的固化剂的有效量在 0.2-10 毫摩尔固化剂/100 份胶料(mmhr) (更好为 0.5-5mmhr)。

本发明的优点之一是能够控制固化流变特性。扭矩最初下降之后，对应于材料的温度上升，本发明组合物具有相对长的可用时间(“诱导时间”)，在该时间后扭矩迅速增加到其最终或最大值。扭矩的迅速增加对应于随着组合物交联粘度迅速增加。诱导时间可控制到几秒至数分钟。这样，就可以允许本发明的特定组合物在开始固化反应之前具有足够的诱导时间来成形或模压。这种流变性也提供了在开始固化反应之后迅速完成固化周期，使得固化周期没有不必要的延长。因此，本发明组合物能够迅速地完全成形或模压，固化至能够加工而不会损坏或不能从模具取出的状态。

通过使用其它类型的固化剂与本发明的催化剂，也可以改善氟聚合物组合物的固化。这样的固化剂的例子是已知的，包括双氨基酚(如在美国专利 5,767,204 和 5,700,879 中所述)、双酰氨基脲(如美国专利 5,621,145 中所述)和铵盐(如，美国专利 5,565,512 中所述)。此外，可以使用砷、锑和锡的有机金属化合物，例如在美国专利 4,281,092 和 5,554,680 中所述。具体例子包括烯丙基-、炔丙基-、三苯基-丙二烯基-、以及四苯基锡和三苯基锡氢氧化物。

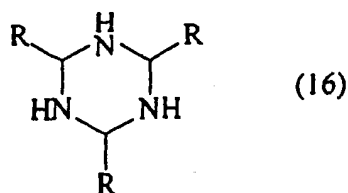
本发明的氟弹性体组合物可使用一种或多种产生氨的化合物与上述催化剂来固化。“产生氨”化合物包括在环境条件下为固体或液体但在固化条件下产生氨的化合物。这样的化合物包括，例如，六亚甲基四胺乌洛托品、双氰胺和下式(15)的含金属化合物：



其中， A^{w+} 是金属阳离子，如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 和 Ni^{2+} ； w 等于金属阳离子的价数； Y^{w-} 是反离子，通常是卤离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根等； x 是 1-约 7 的整数。

还可用作产生氨的化合物的是取代和未取代的三嗪衍生物，如下式(16)的那

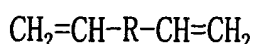
些化合物:



其中, R 是氢或有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基、芳基或芳烷基。具体有用的三嗪衍生物包括六氢-1,3,5-s-三嗪和乙醛合氨三聚物。

本发明仅包括含氮固化点单体的氟聚合物的氟弹性体组合物可使用一种或多种过氧化物固化剂与上述的催化剂来进行固化。合适的过氧化物固化剂通常是在固化温度产生自由基的固化剂,如,在 W0 99/48939 中所述的固化剂,此文献内容在此引用作为参考。特别优选二烷基过氧化物和双(二烷基过氧化物),它们都可以在 50°C 以上的温度下分解。许多情况下,优选使用有连接在过氧化的氧原子上的二叔碳原子的叔丁基过氧化物。这种类型中最有用的过氧化物是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。其它过氧化物选自如下化合物:过氧化二枯基、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α, α' -二(叔丁基过氧-二异丙基苯)和二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁基]碳酸酯。一般,每 100 份全氟弹性体使用约 1-3 份过氧化物。

对本发明有用的另一种固化剂具有下面通式:



其中,一个或多个氢原子可以被除 F 外的卤原子取代,且 R 是 C_1-C_8 的直链或支链亚烷基、环亚烷基或氧亚烷基。同样,含 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ -侧基的聚合物也可用作本发明的固化剂。例如,在美国专利 5,585,449 中描述了这类固化剂。

催化剂和固化剂的组合一般占氟聚合物总量的约 0.01-10 摩尔%(更好约为 0.1-5 摩尔%)。

本发明的氟聚合物组合物可包含在可固化氟聚合物配方中通常使用的添加剂。例如,一种常与氟聚合物组合物混合作为固化体系一部分的物质是由多不饱和化合物组成的活性助剂(有时称作助固化剂),这种化合物可以和过氧化物固化剂一起作用,提供有效的固化。这些活性助剂与过氧化物固化剂结合特别有用。活性助剂加入量一般为每 100 份氟聚合物 0.1-10 份(phr)活性助剂,较好为 1-5 份。对本发明有机镧化合物有用的活性助剂例子包括氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(甲基烯丙基)酯、三(二烯丙胺)-s-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、异氰脲酸三乙烯基酯、2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰脲酸酯。特别有用的是异氰脲酸三烯丙酯。其它有用的活性助剂包括在 EP 0 661 304 A1、EP 0 784 064 A1、EP 0 769 521 A1 和美国专利 5,585,449 中揭示的双烯烃。

任选的醇具有通式 R^2-OH ，其中， R^2 是有 1-20 个碳原子，较好为 6-12 个碳原子的烷基。 R^2 可以氟化，如 R_f-CH_2-OH 或 $R_f-CH_2CH_2-OH$ ，其中 R_f 是全氟烷基，如 C_nF_{2n+1} ，其中 n 为 1-20，或是全氟环烷基，如 C_mF_{2m-1} ， m 为 3-20，或 C_1-C_{20} 氟代链烯基。 R_f 也可以部分氟化。本文中，“部分氟化”指烷基上的一个或多个 F 原子被 H、Cl、Br 或 I 取代，条件是保留至少一个 F 原子。 R_f 还可含有至少一个杂原子，即非碳原子，如 O、P、S 或 N。

虽然不需要加入醇，但加入醇有助于调节组合物的粘度和固化特性。选择醇使其与总体组合物相容。在辊炼操作期间醇还应保留在氟聚合物与催化剂的混合物中。醇宜在随后的高温处理如在后固化操作期间蒸发。目前，较好的醇例子包括辛醇和癸醇。在固化剂体系中使用有效量的醇。此量由多个因素决定，包括要求的醇与催化剂比例、选择的具体的醇和辊炼温度。对选定的组合物，具体量可通过常规试验决定。一般，对每 100 重量份氟聚合物，此量在 0.01-10 重量份范围(更好为 0.5-5 重量份)。

因此，本发明的特定组合物可包含两种或多种氟聚合物(条件是至少一种氟聚合物包含来自含氮单体的共聚单元)、式(1)催化剂组成、选择能交联一种或一种以上氟聚合物的过氧化物固化剂、任选的活性助剂如异氰脲酸三烯丙酯以及任选的醇。

组合物中可以加入添加剂，如炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料和通常在氟聚合物混合中使用的加工助剂，条件是这些添加剂对预定的使用条件有充分的稳定性。尤其是，通过加入全氟聚醚提高了低温性能。如参见美国专利 5,268,405。

在氟聚合物中通常还使用炭黑填料，作为平衡组合物的模量、拉伸强度、伸长、硬度、耐磨性、导电率和加工性的手段。合适的例子包括 MT 炭黑(中等热炭黑)，牌号为 N-991、N-990、N-908 和 N-907；FEF N-550；和大粒度炉法炭黑。使用大粒度炉法炭黑时，一般每 100 份氟聚合物 1-70 份(Phr)炭黑就足够了。

组合物中还可以存在氟聚合物填料。一般使用 1-50phr 氟聚合物填料。氟聚

合物填料可以细粉碎并能在制备和固化本发明组合物的最高温度下容易以固体分散。以固体意味着如果填料是部分结晶，该填料的晶体熔融温度高于可固化组合物的加工温度。加入氟聚合物填料的较好方式是掺混胶乳。在2000年2月1日申请的USSN 09/495,600中描述了这种方式，包括各种氟聚合物填料，其揭示的内容在此引用作为参考。

还可以在本发明组合物中加入一种或多种酸受体。然而，存在不希望有的可提取金属化合物(如对半导体)应用时，无机酸受体的使用应最小，最好避免使用。有用的酸受体包括，例如，氧化锌、氢氧化钙、碳酸钙、氧化镁、二氧化硅等。

本发明可固化的氟聚合物组合物还可以和其它可固化氟聚合物组合物如可过氧化物固化的氟聚合物组合物组合。这些另外的可固化氟聚合物组合物还可以使用少量固化点单体作为共聚单体。合适的固化点单体是在与固化剂(如过氧化物)和较好的活性助剂组合时能形成固化的组合物的那些单体。较好的固化点单体包含至少一个卤素基团(如溴或碘基团)。

可固化氟聚合物组合物可通过混合一种或多种氟聚合物、催化剂、任何选择的一种或多种添加剂、任一另外的固化剂(如果需要)和在常规橡胶加工设备中的其它助剂(如需要)来制备。可在未硫化的碳氟化合物的纯胶料中加入需要量的配混组分和其它溶胀助剂或组分，使用常规的橡胶混合设备如密炼机(如班伯里密炼机)、开炼机或其它常见的混合设备进行均质混合。混合过程中混合物温度通常不应升至高于约120℃。混合期间，宜将组分和助剂均匀分散整个胶料中，以进行有效固化。

然后，该混合物进行加工和成形，如通过挤出机(如挤出为管形或胶管衬)或通过模压(如为O形环密封)。成形的制品然后加热，固化该胶料组合物，形成固化制品。

配混的混合物一般在能充分固化该混合物的温度下，在要求的时间于适当压力下进行模压或平板硫化。一般，对约1分钟至15小时，通常为5-30分钟时间，温度约为95-230℃，较好约为150-205℃。对模具中的配混的混合物通常施加约700-21,000kPa压力。模具首先涂以脱模剂并预烘干。

本发明组合物的固化流变性在常规加工操作期间保持接近其最小粘度，较已知的材料提供改进的防焦烧性和加工条件更灵活的选择。很明显，加工中的优点并不会对最终固化制品的物理性能有不利影响，并且本发明的氟聚合物具有优良的高温性能和低的压缩变形值。

然后，成形的混合物或平板硫化的制品在一定温度下进行一定时间的后固化，充分完成固化，一般约在 150-300℃，典型为约 232℃下进行约 2-50 小时或更长，一般随制品横截面厚度增加。对厚的部分，后固化期间的温度一般从温度范围的下限逐渐上升到要求的最高温度。采用的最高温度约为 300℃为宜，该温度值保持约 4 小时或更长。后固化步骤一般完成了交联，并能从固化的组合物中释放残余的挥发分。合适的后固化周期的一个例子涉及将模制件在氮气中进行加热，采用六阶段条件。首先，在 6 小时内温度从 25℃升高至 200℃，然后，制件在 200℃保持 16 小时，之后，在 2 小时内温度从 200℃上升到 250℃。然后，制件在 250℃保温 8 小时，之后，2 小时内从 250℃升温至 300℃。然后在 300℃保温 16 小时。最后，通过切断炉热源，使制件回到室温。

这种氟聚合物组合物对制造如 O 形环、密封圈、管和密封材料的制品有用。通过在压力下将氟聚合物组合物和各种添加剂的配混配制料模压，固化，然后进行后固化周期，制造这类制品。没有无机酸受体配制的可固化组合物特别适用于诸如制造半导体器件中用的密封件和密封圈的应用，以及用于高温车辆用途的密封件。

以下的实施例方式进一步描述本发明。

实施例

除非另有指出，采用下面试验方法获得所示的结果。试验结果列于下面的表中。

固化流变性：按照 ASTM D 5289-93a，在 177℃、没有预加热、30 分钟时间和 0.5° 弧度，使用 Monsanto Moving Die 流变仪(MDR)2000 型，对未固化的配混样品进行测试。测定在没有获得平坦扭矩或获得最大扭矩的特定时间内达到的最小扭矩(M_L)和最大扭矩(M_H)。还测定扭矩增加至比 M_L 大两个单位时的时间(“ t_{s2} ”)、扭矩达到等于 $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ 值的时间(“ t'_{50} ”)以及达到 $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ 值的时间(“ t'_{90} ”)。

门尼焦烧：按照 ASTM D 1646 所述的步骤，在 121℃进行测定。记录最小粘度(单位)，和增加至各粘度值的时间(分钟)。例如，通常记录达到 3、12 和 18 单位增加的时间。

平板硫化：除非另有指出，通过 177℃施加约 6.9MPa 压力 30 分钟，制备用于物理性能测定的样品片 150×150×2.0mm。

后固化：采用下面六阶段条件，在氮气中加热平板硫化的样品片：6 小时从 25℃至 200℃，200℃16 小时，2 小时内从 200℃至 250℃，250℃8 小时，2 小时内从 250℃至 300℃，300℃16 小时。测试前，样品回到室温。

热老化：平板硫化和后固化的样品片在空气中于 290℃加热 70 小时，然后在测试前回至室温。

物理性能：采用 ASTM D 412-92，在用 ASTM Die D 从平板硫化或后固化片切出的样品上，测定断裂拉伸强度、断裂伸长和 100%伸长的模量。单位为 MPa。

硬度：采用 ASTM 2240-85 方法 A，用 A-2 型 Shore Durometer 测定样品，单位为 Shore A 刻度上的点。

压缩变形：采用 ASTM 395-89 方法 B，测定 O 形环样品。O 形环横截面厚度为 0.139 英寸(3.5mm)。结果报道为原始偏差的百分数。

除非另有指出，所有材料均购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI。

制备催化剂

苯甲酸三丁基-(2-甲氧基)丙基磷催化剂的制备如下，0.55 克苯甲酸、0.64 克 NaOCH_3 在甲醇中溶液(25%固体)和 1.0 克在甲醇中的三丁基(2-甲氧基)丙基氯化磷(85%固体)以及 12 克甲醇反应。产生的 NaCl 从催化剂中析出，汽提残留的甲醇。

在 500 毫升烧瓶中，氢氧化叔丁基磷 (0.143 摩尔) 的 40 重量%水溶液 98.66 克用 8.6 克乙酸(99.7%纯度)中和。该混合物漩涡离心约 5 分钟(pH 试纸指示 pH 为 9)。使用旋转蒸发器，浴温度约 50℃，直到不再有水冷凝，从而除去混合物中的水。向该烧瓶加入 100 毫升乙醇，随后在旋转蒸发器上汽提溶液，直到不再有冷凝。再向该溶液加入 100 毫升乙醇，接着在旋转蒸发器上汽提，直到不再有冷凝。产生 59.95 克透明、略有粘性的油。NMR 分析揭示这种油含有 19%乙醇。Karl-Fisher 滴定表明这种油含有 1.8 重量%水和需要的乙酸叔丁基磷。

碳酸叔丁基磷催化剂制备为用干冰饱和 40%的氢氧化叔丁基磷水溶液。真空蒸馏(旋转蒸发)除去水，随后连续两次从乙醇真空汽提。

下面实施例中，对未固化的、配混的样品进行固化流变性测试。配混的混合物片平板硫化并进行测试，随后后固化。测试后固化后的样品，并热老化再测试，最后测试其压缩变形。试验结果列于表 1。

实施例 1 和 2

通过乳液聚合制备氟弹性体胶料，氟弹性体胶料包含 62.2 摩尔%四氟乙烯(摩尔%TFE)、36.6 摩尔%全氟甲基乙烯基醚(PMVE)和 1.2 摩尔%含腈基固化点单体， $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 。然后，3 毫摩尔苯甲酸三丁基(2-甲氧基)丙基磷催化剂与 100 克氟聚合物胶料、0.8 克正癸醇和 15 克 FEF N550 炭黑配混。

实施例 2 中，按照上述制备氟聚合物胶料并进行配混，不同之处是，用 3 毫摩尔乙酸三丁基(2-甲氧基)丙基磷催化剂代替。

实施例 3

乳液聚合制备氟聚合物，该聚合物包含 62.0 摩尔%TFE、37.4 摩尔%PMVE 和 0.6 摩尔%一溴三氟乙烯。该聚合物(30 克)与 70 克实施例 1 的氟弹性体、1.5mmhr 的实施例 1 催化剂、0.6mmhr 过氧化物(2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧))己烷(从 R.T.Vanderbilt Co., Norwalk, CT 以 Varox® DBPH 购得)、1 克异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、15phr FEF N550 炭黑和 0.4 克正辛醇配混。

实施例 4 和 5

实施例 4 中，乳液聚合制备氟弹性体胶料，其包含 62.2 摩尔%四氟乙烯(摩尔%TFE)、36.6 摩尔%全氟甲基乙烯基醚(PMVE)和 1.2 摩尔%含腈基固化点单体， $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 。然后，0.75 克碳酸三丁基磷催化剂与 100 克氟聚合物胶料和 15 克 FEF N550 炭黑配混。样品平板硫化 12 分钟，而不是 30 分钟。

实施例 5 中，按照实施例 4 制备氟聚合物胶料并配混，不同之处是，包含 4 克 TiO_2 ，不包含炭黑。按照实施例 4 对样品进行平板硫化，该样品在氮气中于 132 °C 中后固化 24 小时，随后在空气中于 300 °C 后固化 4 小时。测试前，样品温度回至室温。

下表中，N/M 指未测定性能。实施例 3 在 270 °C 热老化 70 小时，而实施例 1 和 2 中于 290 °C 进行热老化。实施例 3 的第三个压缩变形试验上的星号指采用 270 °C 70 小时，而不是 290 °C。

已经描述了本发明的一些实施方案。然而，应理解，在不偏离本发明精神和范围下可以对本发明进行各种修改。

表 1: 结果

实施例	1	2	3	4	5
固化流变性					
M_L (Nm)	0.0926	0.0994	0.1333	0.2576	0.4474
M_H (Nm)	0.8361	0.8406	0.9943	1.2135	1.5332
T_g 2(分钟)	4.55	2.36	0.9	2.67	0.92
t'50(分钟)	6.72	3.17	1.39	3.38	1.25
t'90(分钟)	22.11	8.53	5.36	5.95	2.26
门尼焦烧					
M1 (Nm)	7.095	5.932	N/M	N/M	N/M
t3(分钟)	>120	>120	N/M	N/M	N/M
t-10(分钟)	>120	>120	N/M	N/M	N/M
t-18(分钟)	>120	>120	N/M	N/M	N/M
平板硫化&后固化					
断裂 TS (MPa)	16.42	15.73	13.96	14.94	11.35
断裂伸长 (%)	114	110	145	161	240
100%模量 (MPa)	12.69	13.11	7.81	5.66	3.79
肖氏硬度 a	75	74	74	70	71
热老化: *					
断裂 TS (MPa)	14.09	14.95	9.86	13.92	17.19
断裂伸长 (%)	150	153	211	174	273
100%模量 (MPa)	7.14	8.12	3.50	6.70	4.39
肖氏硬度 a	73	71	71	73	76
重量损失 (%)	1.4	1.1	1.4	N/M	N/M
压缩变形:					
200℃70 小时 (%)	11.6	10.9	32.8	N/M	N/M
230℃70 小时 (%)	13.4	15.5	59.8	27.5	27.8
290℃70 小时 (%)	27.4	28.7	*91.2	N/M	N/M
316℃70 小时 (%)	N/M	N/M	N/M	48.9	50.4