



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I486211 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099120930

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : B01J31/02 (2006.01)

C08F4/00 (2006.01)

C08L27/12 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/25 美國

61/220,441

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：葛魯泰雅特 威尼爾 瑪莉 愛奇爾 GROOTAERT, WERNER MARIE ACHILLE
(US)；沃吉 丹尼斯 艾德華 VOGEL, DENNIS EDWARD (US)；沃吉 金 瑪
莉 VOGEL, KIM MARIE (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200632014

WO 2007/024869A2

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 37 頁

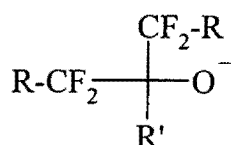
(54)名稱

用於氟聚合物之硬化組合物

CURING COMPOSITIONS FOR FLUOROPOLYMERS

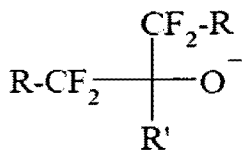
(57)摘要

本發明係關於一種包括式 $A_n^{q-} Q_p^{m+}$ 之陽離子及陰離子之觸媒組合物，其中 m 、 n 、 p 、及 q 係正整數，其中 $m \cdot p = n \cdot q$ ，其中 Q^{m+} 係有機鎗，且 A^{q-} 係陰離子，限制條件為至少一個 A^{q-} 係選自下式：



其中各 R 獨立地為 H 、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個 R 及 R' 基可一起形成環，其中各 R 基可獨立地含有一或多個雜原子，其中 R' 可與 R 相同，限制條件為 R' 不可係鹵基，且其中該觸媒組合物實質上不含含煙醇。本發明亦提供一種包含此硬化劑之氟聚合物組合物、製造氟聚合物之方法、及含有可硬化或硬化氟聚合物組合物之氟聚合物物件。

A catalyst composition comprising a cation and an anion of the formula $A_n^{q-} Q_p^{m+}$, wherein m , n , p , and q are positive integers, wherein $m \cdot p = n \cdot q$. wherein Q^{m+} is an organo onium. and A^{q-} is an anion, provided that at least one A^{q-} is selected from the formula:



wherein each R independently is H, halo, alkyl, aryl, aralkyl, or cycloalkyl, and which also may be halogenated, fluorinated, or perfluorinated, wherein two or more of R and R' groups may together form a ring, wherein each R group independently may contain one or more heteroatom(s), wherein R' can be the same as R, with the proviso that R' cannot be halo, and wherein the catalyst composition is essentially free of hydrocarbon containing alcohol. Also provided are a fluoropolymer composition including this curative, a method of making a fluoropolymer, and fluoropolymer articles containing curable or cured fluoropolymer compositions.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99120930

※申請日：99.6.25

※IPC 分類：

B01J 3/2 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08L 27/00 (2006.01)

B01J 3/2 (2006.01)

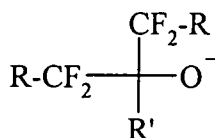
一、發明名稱：(中文/英文)

用於氟聚合物之硬化組合物

CURING COMPOSITIONS FOR FLUOROPOLYMERS

二、中文發明摘要：

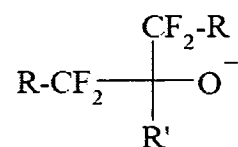
本發明係關於一種包括式 $A_n^{q-} Q_p^{m+}$ 之陽離子及陰離子之觸媒組合物，其中 m 、 n 、 p 、及 q 係正整數，其中 $m \cdot p = n \cdot q$ ，其中 Q^{m+} 係有機鎢，且 A^{q-} 係陰離子，限制條件為至少一個 A^{q-} 係選自下式：



其中各 R 獨立地為 H 、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個 R 及 R' 基可一起形成環，其中各 R 基可獨立地含有一或多個雜原子，其中 R' 可與 R 相同，限制條件為 R' 不可係鹵基，且其中該觸媒組合物實質上不含含烴醇。本發明亦提供一種包含此硬化劑之氟聚合物組合物、製造氟聚合物之方法、及含有可硬化或硬化氟聚合物組合物之氟聚合物物件。

三、英文發明摘要：

A catalyst composition comprising a cation and an anion of the formula $A_n^{q-} Q_p^{m+}$, wherein m, n, p, and q are positive integers, wherein $m * p = n * q$, wherein Q^{m+} is an organo onium, and A^{q-} is an anion, provided that at least one A^{q-} is selected from the formula:



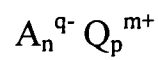
wherein each R independently is H, halo, alkyl, aryl, aralkyl, or cycloalkyl, and which also may be halogenated, fluorinated, or perfluorinated, wherein two or more of R and R' groups may together form a ring, wherein each R group independently may contain one or more heteroatom(s), wherein R' can be the same as R, with the proviso that R' cannot be halo, and wherein the catalyst composition is essentially free of hydrocarbon containing alcohol. Also provided are a fluoropolymer composition including this curative, a method of making a fluoropolymer, and fluoropolymer articles containing curable or cured fluoropolymer compositions.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

● 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種觸媒組合物及可硬化及硬化氟聚合物組合物、製造氟聚合物組合物之方法、及氟聚合物物件。

【先前技術】

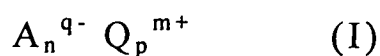
氟彈性體係經硬化或交聯且一般能耐高溫及惡劣的化學環境。其等尤其適用為曝露在高溫及/或腐蝕性物質下之系統中的密封件、墊圈及模製部件。對於需要抵抗最極端條件之密封應用而言，使用全氟彈性體。此等部件係用於諸如汽車、化學處理、半導體、航空航天、及石油工業等應用中。

氟彈性體經常包括固化位點組分以利於在硬化劑或觸媒存在下之硬化。一種用於全氟彈性體之可利用固化位點組分包括含腈基之單體，其中已使用有機錫觸媒作為硬化組分。然而，此等觸媒會在該硬化產物中留下非所需之可萃取之金屬殘留物，且由於環境原因係非所需。在氟彈性體中，亦曾使用產氮化合物作為硬化系統組分，但是此等硬化系統在加工期間缺乏所需程度的流變學控制。已開發含氟烷氧基鎢之觸媒以解決改進之壓縮形變性能。然而，此等觸媒在製程期間仍缺乏所需程度的流變學控制(即，在加工期間過早硬化，常稱為「焦化」)，除非採取額外的步驟使此等觸媒與其他物質反應。驚人的是，現已發現藉由在製備觸媒化合物時不使用含烴醇或自該觸媒化合物移除含烴醇可避免該等用於減少利用此等觸媒製造的氟聚合

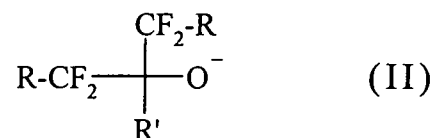
物化合物之焦化之額外步驟。

【發明內容】

在一態樣中，本發明係關於一種觸媒組合物，其包括式 I 之陽離子及陰離子：

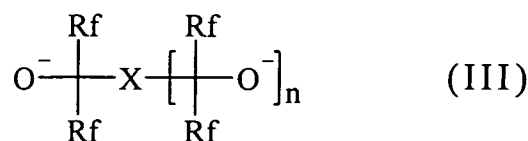


其中 m、n、p、及 q 係正整數，其中 $m \cdot p = n \cdot q$ ，其中 Q^{m+} 係有機鎢，且 A^{q-} 係陰離子，且限制條件為至少一個 A^{q-} 係選自式 II：



其中，在此式 II 中，各 R 獨立地為 H、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個 R 及 R' 基可一起形成環，其中各 R 基可獨立地含有一或多個雜原子，其中 R' 可與 R 相同，限制條件為 R' 不可係鹵基，其中該觸媒組合物實質上不含含煙醇。

在另一態樣中，本發明係關於一種適用於氟彈性體之觸媒組合物，其包括式 III 陰離子：

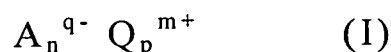


其中，在此式 III 中，各 R_f 獨立地為 R-CF₂ 或具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基，其中 R 係 H、鹵基、烷基、芳基、或環烷基(各具有至多 8 個碳原子)，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，且其可含有雜原子，其中 X 係未經氟化、經部分

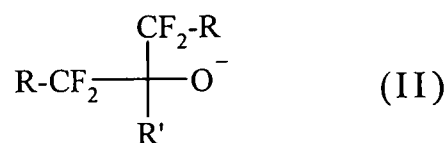
氟化、或全氟化之連接基，且其中n係正整數，其中該觸媒組合物實質上不含含烴醇。

在另一態樣中，本發明係關於一種製備上述觸媒組合物之方法，該方法包括提供一陽離子及一陰離子，其中該陰離子係藉由使母醇與鹼(如，氫氧化四烷基磷或氫氧化四烷基銨)反應製得。在另一態樣中，該陰離子可藉由以下方法獲得：使母醇與金屬氫氧化物或烷醇鹽(如甲醇鈉)反應，並添加含於溶劑(如，含烴醇(即，甲醇、乙醇、丙醇、及類似物))中之鹵化鎘(如氯化鎘)，且視情況沉澱所得鹵化物鹽，並移除該溶劑。

在另一態樣中，本發明係關於一種氟彈性體組合物，其包括含有含氮固化位點之氟彈性體；及式I之陽離子及陰離子：



其中m、n、p、及q係正整數，其中 $m \cdot p = n \cdot q$ ，其中 Q^{m+} 係有機鎘，且 A^{q-} 係陰離子，限制條件為至少一個 A^{q-} 係選自式II：



其中，在此式II中，各R獨立地為H、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個R及R'基可一起形成環，其中各R基可獨立地含有一或多個雜原子，其中R'可與R相同，限制條件

為 R' 不可係鹵基，其中該觸媒組合物實質上不含含煙醇。

在另一態樣中，本發明係關於製造氟聚合物組合物，其包括形成上述觸媒組合物之混合物，該混合物包括具有含氮固化位點單體之互聚單元之氟彈性體，且該氟彈性體可經或不經全氟化。本發明係關於製造一種氟聚合物物件，其包括使上述氟聚合物組合物之混合物成形，硬化該成形混合物以形成物件，且視情況使該物件後硬化。

本發明亦提供一種含有可硬化或硬化組合物之物件，如薄片、薄膜、軟管、墊圈、及O形環。本發明特別適用於在高溫下具有良好物理性質及低壓縮形變之物件。

本發明觸媒組合物係例如適用於硬化聚合物，尤其係氟彈性體。此等觸媒組合物通常提供用於硬化具有含氮固化位點單體之氟彈性體(尤其係全氟彈性體)之幾個優點，如當選擇有機錫化合物、產氮化合物、或甚至全氟己二酸鹽作為此等氟彈性體之硬化劑或觸媒系統時所尋求之高溫性能特性。特定言之，幾個本發明態樣提供或包括一種在全氟彈性體中產生三嗪交聯之觸媒，其比任何已知觸媒更有效。

本發明氟彈性體組合物一般保持涉及使用具有含氮固化位點單體之氟彈性體之優點，如通常當使用有機錫化合物或產氮化合物作為此等固化位點單體之觸媒系統時，所實現之高溫性能性質。同時，本發明氟彈性體組合物可顯示改善的性質，如與使用已知有機錫化合物或其他已知硬化

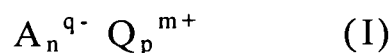
觸媒製得之材料相比，更佳的壓縮形變值。

本發明組合物特別適用於其中預期存在高溫曝露及/或惡劣化學曝露之應用。在某些實施例中，本發明組合物提供與其高純度及高品質相符之原始外觀。

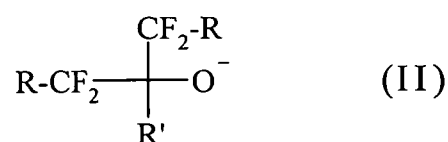
本發明實施例之細節係在以下描述中闡明。本發明之其他特徵、目標及優點自以下描述及專利申請範圍將變得顯而易見。

【實施方式】

本發明觸媒組合物包含陽離子及陰離子。更特定言之，該觸媒組合物包括式I之陰離子：



在此式中，m、n、p、及q係正整數，且 $m \cdot p = n \cdot q$ ，使得電荷平衡。此外， Q^{m+} 係有機鎢，且 A^{q-} 係陰離子。至少一個 A^{q-} 係選自式II：



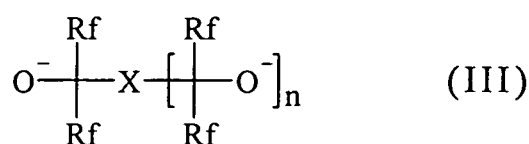
其中，在此式II中，各R獨立地為H、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個R及R'基可一起形成環，其中各R基可獨立地含有一或多個雜原子，其中R'可與R相同，限制條件為R'不可係鹵基。即使不以任何特定理論作基礎，仍咸信使R'為鹵基將導致其抵消作為鹵陰離子，隨後使該母烷醇鹽轉化為羰基化合物。本發明所揭示之觸媒組合物係實質上不含含煙醇。本文使用之術語「實質上不含」意指含煙

之醇占該觸媒組合物之總重量低於5重量%，較佳係含煙之醇占該觸媒組合物之總重量低於1重量%，且更佳係含煙之醇占該觸媒組合物之總重量低於0.1重量%。本文使用之術語「含煙醇」意指在帶羥基之碳上僅具有氫或碳取代基之醇，限制條件為：在該帶羥基之碳原子經另一個碳原子取代之情況下，該碳原子亦不鍵結至鹵原子。該等含煙之醇可包括鹵原子，只要此等鹵原子距離該帶羥基之碳至少2個碳原子。本發明所揭示之含煙醇包括(例如)乙醇、甲醇、丙醇、乙二醇、2-甲氧基乙醇、及類似物。

例如，各R可係F，使得該陰離子之中心碳係鍵結至兩個全氟甲基。此外，R'可係選自由H、苯基、甲氧基苯基、甲苯甲醯基、苯氧基、氟苯基、三氟甲基苯基、及CF₃組成之群。

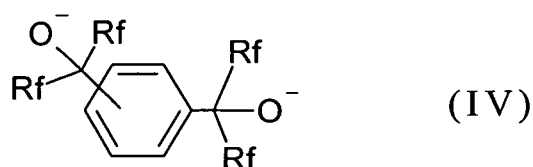
更特定而言，該陰離子可經取代或未經取代。實例包括2-苯基-1,1,1,3,3,3六氟異丙酸四烷基銨、1,1,1,3,3,3六氟異丙酸四烷基銨、2-苯基-1,1,1,3,3,3六氟異丙酸四丁基鎂、1,1,1,3,3,3六氟異丙酸四丁基鎂、2-甲氧基苯基-1,1,1,3,3,3六氟異丙酸四丁基鎂、及2-對甲苯甲醯基-1,1,1,3,3,3六氟異丙酸四丁基鎂。

在另一項實施例中，本發明提供一種適用於氟彈性體之觸媒組合物，其包括式III陰離子：



其中，在此式 III 中，各 R_f 獨立地為 $R-CF_2$ 或具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基，其中 R 係 H、鹵基、烷基、芳基、或環烷基(各具有至多 8 個碳原子)，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，且其可含有雜原子，其中 X 係未經氟化、經部分氟化、或全氟化之連接基，且其中 n 係正整數，其中本發明揭示之觸媒組合物基本上係無含烴之醇。該連接基可係芳基、低碳數伸烷基(例如， C_1-C_{10})，且可含有雜原子。該連接基可經鹵基、低碳數烷基(具有 1 至約 10 個碳原子)取代。用此觸媒，可使用一或多種陽離子以平衡電荷。如下所揭示，可使用任何適宜的陽離子。

在另一項實施例中，本發明提供一種適用於氟彈性體之觸媒組合物，其包括陽離子及式 IV 陰離子：



其中，在此式 IV 中，各 R_f 獨立地為 $R-CF_2$ 或具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基。亦在此式中， R 係 H、鹵基、烷基、芳基、或環烷基(各具有至多 8 個碳原子)，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，且其可含有雜原子。此外，該芳基可經(例如)鹵基、低碳數烷基(例如， C_1-C_{10})取代，且其可含有雜原子。

此等本發明觸媒組合物可用於(例如)硬化或交聯氟聚合物，如彼等以下所述者。因此，此等觸媒可與氟彈性體或全氟彈性體混合。

在另一項實施例中，本發明提供一種氟彈性體組合物，其包括具有衍生自含氮固化位點單體之互聚單元之氟彈性體，及現將描述之觸媒。此觸媒包括式I(以上)之陽離子及陰離子，其中 m 、 n 、 p 、及 q 係正整數，其中 $m \cdot p = n \cdot q$ ，其中 Q^{m+} 係有機鎢，且 A^{q-} 係陰離子，限制條件為至少一個 A^{q-} 係選自式II(以上)，其中各 R 獨立地為H、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個 R 及 R' 基可一起形成環，其中各 R 基可獨立地含有一或多個雜原子，其中 R' 可與 R 相同，限制條件為 R' 不可係鹵基，其中該觸媒組合物實質上不含含烴醇。在一項本發明實施例中，各 R_f 係 CF_3 。

可使用任何實質上不干擾所需結果之陽離子。例如，該陽離子可係有機的。舉例而言，在某些實施例中，該陽離子係有機鎢。

在某些實施例中，該氟聚合物組合物可包括衍生自四氟乙烯(TFE)、氯三氟乙烯(CTFE)、及/或一或多個由式 $CF_2=CF-R_f^1$ 、 $CF_2=CF-O-R_f^2$ 、及 $CH_2=CR_2$ 表示之乙烯系不飽和單體之互聚單元，其中 R_f^1 係全氟烷基； R_f^2 係全氟烷基、或全氟烷氧基；且各 R 係獨立地選自H、F、Br、I、Cl、或脂族基。在某些實施例中，該等全氟烷基、全氟烷氧基、及脂族基可具有F、Br、I、或Cl取代基。在某些實施例中，該氟聚合物組合物可包括衍生自全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基乙烯基醚、全氟烯基醚、及/或全氟烷氧基烯基醚之互聚單元。

適宜的氟聚合物包括衍生自含氮固化位點單體且較佳至少兩種主單體之互聚單元。該主單體之適宜候選物之實例包括全氟烯烴(例如，四氟乙烯(TFE)及六氟丙烯(HFP))、氯三氟乙烯(CTFE)、全氟乙烯基醚(例如，全氟烷基乙烯基醚及全氟烷氧基乙烯基醚)、及視情況，含氮單體，如烯烴(例如，乙烯、丙烯、及類似物)、及偏二氟乙烯(VDF)。此等氟聚合物包括(例如)氟彈性體膠及全氟彈性體膠。

當該氟聚合物經鹵化(較佳係經全氟化)時，其含有至少50莫耳% (mol%)的衍生自TFE及/或CTFE(視情況包括HFP)之其互聚單元。該氟聚合物之互聚單元之其餘部分(10至50 mol%)係由一或多種全氟乙烯基醚及一含氮固化位點單體(例如，含腈乙烯基醚或含鹽亞胺酯之乙烯基醚)組成。該固化位點單體組成該彈性體之約0.1至約5 mol%(更佳係約0.3至約2 mol%)。本發明尤其適用於提供如全氟彈性體之全氟聚合物。

當該氟聚合物未經全氟化時，其可含有約5至約90 mol%的衍生自TFE、CTFE、及/或HFP之其互聚單元，約5至約90 mol%的衍生自VDF、乙烯、及/或丙烯之其互聚單元，至多約40 mol%的衍生自乙烯基醚之其互聚單元，及約0.1至約5 mol%(更佳係約0.3至約2 mol%)的含氮固化位點單體。

本發明氟彈性體組合物係衍生自經氟化之單體之互聚單元，如彼等具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ 之單體，其中 R_f 係氟或 C_1-C_8

全氟烷基、及含氫之 C_2-C_9 烯烴，其具有少於一半的氫原子經氟取代，更佳係少於四分之一的氫原子經氟取代，其 在其他實施例中係未經氟化。在某些實施例中，該未經氟 化之烯烴係不存在。

用於本發明之含氫烯烴包括彼等式 $CX_2=CX-R$ 者，其中 各X獨立地為氫或氟或氯，R係氫、氟、或 C_1-C_{12} （較佳係 C_1-C_3 ）烷基。較佳的烯烴包括經部分氟化之單體（例如，偏 二氟乙烯）或含氫單體，如包括 α -烯烴（例如，乙烯、丙 烯、丁烯、戊烯、己烯、及類似物）之烯烴。亦可使用上 述物質之組合。

全氟化乙烯基醚亦適用作本發明中之共聚單體。此等包 括（例如）美國專利第6,255,536及6,294,627號（Worm等人， 以引用的方式併入本文中）中所述之單體，其包括全氟化 乙烯基醚，如 $CF_2=CF(CF_2)_m-[O(CF_2)_p]_n-OR_f$ ，其包括乙烯 縮甲醛，如 $R_fOCF_2OCF=CF_2$ ，其中 R_f 可含有氧，其中 R_f 係直鏈或分支鏈全氟化脂族基，其可含有氧原子，藉此形 成其他醚鍵，且其中m係0至4，n係0至6，且p係1至3，限 制條件為m及n不同為0。

此等全氟乙烯基醚包括（例如） $CF_2=CFOCF_3$ 、 $CF_2=CF-O-$
 CF_2-O-CF_3 、 $CF_2=CF-O-CF_2-O-CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CF-O-CF_2-O-$
 $CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、
 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_3$ 、
 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-O-CF_2-$
 $O-CF_2-O-CF_3$ 、及 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 。

此外，本發明氟聚合物可包括氟(烯基醚)單體之互聚單元，其包括彼等描述於美國專利第 5,891,965 號 (Worm 及 Guerra) 及美國專利第 US 6,255,535 號 (Schulz 等人) (其揭示以引用的方式併入本文) 中者。此等單體包括 (例如) $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m-\text{O}-\text{R}_f$ ，其中 m 係 1 至 4 之整數，且其中 R_f 係直鏈或分支鏈的全氟伸烷基 (其可含有氧原子，藉此形成其他醚鍵)，且其中 R_f 在主鏈中含有 1 至 20 (更佳係 1 至 10) 個碳原子，且其中 R_f 亦可含有其他末端不飽和位點。含有該等氧原子之 R_f 基係稱為全氟伸烷氧基。有用的單體包括由式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{R}_f$ 表示之全氟烯丙基醚，其中 R_f 係如本段中以上所定義。示例性全氟烯基醚化合物包括彼等選自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 組成之群者。

有用的氟聚合物之一實例係由四氟乙烯及至少一種全氟烷基乙烯基醚之主單體單元組成。在此等共聚物中，該共聚合之全氟醚單元構成存在於該聚合物中之總單體單元的約 1 至約 60 mol% (更佳係 10 至 40 mol%)。

可將一或多種其他氟聚合物併入具有衍生自含氮固化位點單體之互聚單元的氟聚合物中。此外，可將一或多種其他氟聚合物 (其可包括一或多種共聚物) 與該具有衍生自含氮固化位點單體之互聚單元的氟聚合物 (其可包括一共聚

物)摻合。此等用於摻合物及/或共聚物中之其他氟聚合物包括上述之全部組合，且其包括包含上述之互聚單元的均聚物及共聚物。例如，可使用聚四氟乙烯(PTFE)及PFA(四氟乙烯-全氟乙烯基醚)。該(等)其他氟聚合物可能缺乏衍生自含氮固化位點單體之互聚單元及/或可能包括適於所選定之硬化劑系統之反應性位點。例如，可將兩種不同的氟聚合物(各具有衍生自含氮固化位點單體(如，包含腈基之單體)之互聚單元)摻合，以提供本發明之氟聚合物。

可包括另一氟聚合物及另一硬化劑(如以下所述)，以提供特定性質。例如，可包括適於過氧化物硬化之氟聚合物及過氧化物硬化劑，以改善化學安定性。此摻合物使所得摻合物之熱安定性及化學安定性平衡，且亦可提供經濟效益。此等其他硬化劑亦可用於硬化具有含氮固化位點單體之氟聚合物之摻合物，而無需包括缺少含氮固化位點單體之氟聚合物。

該(等)具有含氮固化位點單體之氟聚合物較佳係構成總氟聚合物之足夠多部分，以提供比缺少本發明組合物之對照氟聚合物增加的熱安定性。此含量一般係本發明總氟聚合物之至少25重量%(wt%)，更佳至少50重量%。在某些實施例中，該氟聚合物組分係全部由具有含氮互聚單元的氟聚合物組成。

可藉由已知方法製備適用的氟聚合物。例如，可藉由該等單體於有機溶劑中之水性乳液聚合形式或溶液聚合形式之自由基聚合進行該聚合製程。當需要氟聚合物摻合物

時，較佳的併入途徑係經由依選定比例摻合氟聚合物乳液、接著凝結及乾燥。

本發明氟彈性體中之末端基之性質及含量可不同。例如，該聚合物可含有由APS/亞硫酸鹽系統產生之 $\text{SO}_3^{(-)}$ 末端基，或該聚合物可含有由APS起始劑系統產生之 $\text{COO}^{(-)}$ 末端基或該氟彈性體可具有「中性」、非離子性末端基，例如彼等由使用氟亞磺酸鹽起始劑系統(參見美國專利第5,378,782及5,285,002號，其等以引用的方式併入本文中)及有機過氧化物所產生者。任何類型之鏈轉移劑可顯著減少離子性或極性末端基之數量。如果需要，如為了改善製程，可使強極性之末端基(如 $\text{SO}_3^{(-)}$)之存在最少，且在 $\text{COO}^{(-)}$ 或其他不安定的末端基之情況下，通過已知之後處理(例如，去羧基化、後氟化)可降低該含量。

本發明氟聚合物包括固化位點組分，其可使該氟聚合物硬化。該固化位點組分可經部分或完全氟化。至少一種氟聚合物之至少一種固化位點組分包括含氮基團。用於本發明固化位點單體之含氮基團之實例包括脞、醯亞胺酯、脞、醯胺、醯亞胺、及胺氧化物基。有用的含氮固化位點單體包括含脞之氟化烯烴及含脞之氟化乙烯基醚，如：
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$ ； $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ ；
 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ ； $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q$
 $(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ ； 且其中 $L=2-12$ ； $q=0$ 至 4 ； $r=1$ 至 2 ；
 $y=0$ 至 6 ； $t=1$ 至 4 ； 且 $u=2$ 至 6 。此等單體之代表性實例包括
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、全氟(8-氟基-5-甲基-3,6-二

氣雜-1-辛烯)、及 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ (MV5CN)。

用於本發明之另一適宜的固化位點組分係含有鹵素(其能參與過氧化物硬化反應)之氟聚合物或氟化單體物質。此鹵素可沿氟聚合物鏈及/或在末端位置中存在。該鹵素通常係溴或碘。較佳係以共聚化將該鹵素引入至沿氟聚合物鏈之位置。在此途徑中,選擇上述之氟聚合物組分係與適宜的經氟化之固化位點單體組合。該等溴-或碘-氟烯烴之實例包括:溴二氟乙烯、溴三氟乙烯、碘三氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、及4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1、及類似物,且該溴-或碘-氟乙烯基醚之實例包括:
 $\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、及類似物。此外,可使用未經氟化之溴-或碘-烯烴,例如乙烯基溴及4-溴-1-丁烯。

在該氟聚合物之側鏈位置的一般係固化位點組分之含量約0.05至約5 mol%(更佳係0.1至2 mol%)。

該固化位點組分亦可存在於氟聚合物鏈之末端位置。鏈轉移劑或抑制劑係用於在末端位置引入該鹵素。一般而言,適宜的鏈轉移劑係在聚合物製備期間的反應中間引入,或係衍生自適宜的抑制劑。

有用的鏈轉移劑之實例包括彼等具有式 R_fZ_x 者,其中 R_f 係經取代或未經取代之 C_1 - C_{12} 氟烷基,其可經全氟化, Z 係 Br 或 I ,且 x 係1或2。涉及溴化物之特定實例包括:
 CF_2Br_2 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2(\text{Cl})\text{Br}$ 、

$\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{Br}$ 、及類似物。

有用的抑制劑包括(例如) $\text{NaO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{X}$ ，其中X係Br或I，且n係1至10。

在該氟聚合物之末端位置中之固化位點組分之含量一般係約0.05至約5 mol%(更佳係0.1至2 mol%)。

固化位點組分之組合亦可用於本發明。例如，含有鹵素(其能參與過氧化物硬化反應)之氟聚合物亦可含有含氮固化位點組分，如含腈基之固化位點組分。一般而言，將總固化位點組分之約0.1至約5 mol%(更佳係約0.3至約2 mol%)併入該氟聚合物中。

有效量之觸媒係用於使該氟聚合物交聯。當該觸媒含量過低時，該氟聚合物可能無法充分交聯以發展所需之物理性質及/或交聯速度可能比期望更慢。當該觸媒含量過高時，該氟聚合物可能交聯成順應性比期望低之物質及/或可能交聯過快(對於所需製程條件而言)。選擇組合物之特定部分可影響所需的觸媒量。例如，選定之填充劑類型及/或含量可延遲或加速相對於類似但未經填充之組合物的硬化，其需要適當地調整硬化劑之含量(其係熟習此項技術者已知)。在另一實例中，當該觸媒係吸濕性時，在該觸媒組合物中之填充劑之類型及/或含量可改變該觸媒組合物之吸濕性。

該氟聚合物之組成亦可影響一或多種觸媒之所需含量。例如，當使用具有含氮固化位點單體之互聚單元的氟聚合物及缺少含氮固化位點之另一氟聚合物之摻合物時，可使

用有效量之第一選定的觸媒組合物以交聯該具有衍生自含氮固化位點單體之互聚單元的氟聚合物，且一起使用有效量之第二選定的觸媒化合物以交聯該其他氟聚合物。該第一及第二選定之觸媒可具有相同或不同組成。意即，一種或兩種選定之觸媒可用作交聯一種或兩種氟聚合物。

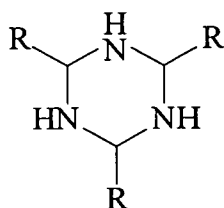
一般，可包括多於一種組合物之觸媒之有效量一般係每百份膠質為至少約0.1份硬化劑(phr)(以重量計)，較佳至少約0.5 phr。硬化劑之有效量一般係低於約10 phr，較佳係低於約5 phr。

亦可藉由共同使用其他類型之硬化劑與本發明觸媒來改善該氟聚合物組合物之硬化。此等硬化劑之實例係已知且包括雙-胺基苯酚(例如，U.S. 5,767,204及U.S. 5,700,879)、雙-醯胺肟(例如，U.S. 5,621,145)、及銨鹽(例如，U.S. 5,565,512)。此外，可使用砷、銻、及錫之有機金屬化合物(例如，U.S. 4,281,092、及U.S. 5,554,680)。特定實例包括烯丙基-、炔丙基-、三苯基-丙二烯基-、及四苯基錫及三苯基錫氫氧化物。此等文獻之揭示內容各以引用的方式併入本文中。

可使用一或多種產氮化合物與上述硬化劑共同硬化本發明氟彈性體組合物。「產氮化合物」包括在環境條件下係固體或液體但是在硬化條件下產生氮氣之化合物。此等化合物包括(例如)：六亞甲基四胺(烏洛托品(urotropin))、二氰胺、及式 $A^{w+}(NH_3)_xY^{w-}$ 之含金屬化合物，其中 A^{w+} 係金屬陽離子(如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 、及 Ni^{2+})；w係等於

該金屬陽離子之價數； Y^{w-} 係抗衡離子，通常係鹵離子、硫酸根、硝酸根、乙酸根或類似物；且 x 係1至約7之整數。

亦適用作產氮化合物之物質係經取代或未經取代之三嗪衍生物，如彼等具有下式者：



其中 R 係氫原子或經取代或未經取代之具有1至約20個碳原子之烷基、芳基或芳烷基。特定的適用三嗪衍生物包括六氮-1,3,5-s-三嗪及乙醛氮三聚物。

可使用一或多種過氧化物硬化劑與上述硬化劑共同硬化本發明氟彈性體組合物(其僅包括含有含氮固化位點單體之氟聚合物)。適宜的過氧化物硬化劑一般係彼等在硬化溫度下產生自由基者，如彼等WO 99/48939中所述者，其揭示內容以引用的方式併入本文中。以二烷基過氧化物及雙(二烷基過氧化物)特別佳，其各在高於 50°C 之溫度下分解。在諸多情況下，較佳使用具有附接至過氧基氧原子之三級碳原子之二-第三丁基過氧化物。其中，此類型之最適用的過氧化物係2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)-3-己炔及2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷。其他過氧化物可選自如過氧化二異丙苯、過氧化二苯甲醯、過苯甲酸第三丁酯、 α,α' -雙(第三丁基過氧基)-二異丙基苯、及二[1,3-二甲基-3-(第三丁基過氧基)-丁基]碳酸酯之化合物。

一般每100份全氟彈性體使用約1至3份過氧化物。

適用於本發明之另一組合硬化劑具有通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}_f\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中一或多個H原子可經鹵原子(如F)置換，且 R_f 係 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 直鏈或分支鏈且至少經部分氟化之伸烷基、伸環烷基、或氧基伸烷基。類似地，含有 $\text{CH}_2=\text{CHR}_f$ -側接基之聚合物亦可用作本發明中之硬化劑。此等硬化劑係描述於(例如)U.S. 5,585,449中。

該(等)硬化劑之組合一般係該氟聚合物總量的約0.01至約10 mol%(更佳係約0.1至約5 mol%)。

該等氟聚合物組合物可包括通常用於可硬化氟聚合物調配物中之任何助劑。例如，一種經常與氟聚合物組合物摻合作為硬化劑系統之一部分之物質係由多不飽和化合物組成之共劑(有時亦稱為共硬化劑)，其可與該過氧化物硬化劑共同操作，以提供有用之硬化。此等共劑尤其可與過氧化物硬化劑組合使用。一般可依等於0.1至10份共劑/100份氟聚合物(phr)(較佳係1至5 phr)之含量添加該(等)共劑。可用於本發明之共劑之實例包括氰尿酸三烯丙酯；異氰尿酸三烯丙酯；異氰尿酸三(甲基烯丙)酯；叁(二烯丙基胺)-s-三嗪；亞磷酸三烯丙酯；N,N-二烯丙基丙烯醯胺；六烯丙基磷醯胺；N,N,N',N'-四烷基四鄰苯二甲醯胺；N,N,N',N'-四烯丙基丙二醯胺；異氰尿酸三乙烯酯；2,4,6-三乙基甲基三矽氧烷；及三(5-降冰片烯-2-亞甲基)氰尿酸酯。特別適用的係異氰尿酸三烯丙酯。其他適用的共劑包括EP 0661304A1、EP 0784064A1、EP 0769521A1、及US 5,585,449

(其等以引用的方式併入本文中)中所揭示之雙烯烴。

因此本發明之特定組合物可包括兩種或更多氟聚合物(限制條件為至少一種氟聚合物包括衍生自含氮固化位點單體之互聚單元)、脘硬化劑、選定之過氧化物硬化劑以交聯該(等)氟聚合物中之一種或多於一種、及視情況之共劑(如異氰尿酸三烯丙酯)。

可將添加劑，如：碳黑、安定劑、增塑劑、潤滑劑、填充劑(包括矽石及氟聚合物填充劑(例如，PTFE及/或PFA(全氟烷氧基)填充劑))、及通常用於氟聚合物複合之加工助劑併入該等組合物中，限制條件為其對於預期之服務條件具有適當的安定性。在某些實施例中，避免使用對該組合物之透明度有不利影響之添加劑。特定言之，可藉由併入上述全氟聚醚增強低溫性能。

可使用填充劑(如矽石及/或碳黑填充劑)以平衡該等組合物之諸如模量、抗張強度、伸長率、硬度、耐磨性、導電率、及可加工性之性能。適宜的實例包括發煙矽石，如(例如)商標名為「Aerosil」之市售發煙矽石(購自Degussa AG)；及碳黑，如命名為N-991、N-990、N-908、及N-907之MT碳黑(中粒子熱裂碳黑)；FEF N-550；及大粒度爐黑。當使用碳黑時，一般1至70份填充劑/100份氟聚合物(phr)係足夠。

所選定之本發明實施例之一項優點係一種氟聚合物(如氟彈性體或全氟彈性體)，其提供所需程度之流變學控制(其在加工期間不易焦燒或不會過早硬化)，而無需其他製

程步驟以使該觸媒化合物與其他物質反應。

亦可將一或多種酸受體添加至該等調配物中。然而，當不希望存在可萃取之金屬化合物(如半導體應用中)時，可使無機酸受體的使用最少，及或完全避免使用。常用之酸受體包括(例如)氧化鋅、氫氧化鈣、碳酸鈣、氧化鎂、二氧化矽(矽石)等。一般在氟聚合物調配物中使用此等化合物，以結合在高溫(如可在硬化階段中遇到)下或在氟聚合物最終使用之溫度下可能產生之任何HF或其他酸。

本發明可硬化之氟聚合物組合物亦可與其他可硬化之氟聚合物組合物(如過氧化物可硬化之氟聚合物組合物)組合。此等額外的可硬化之氟聚合物組合物亦可使用少量的固化位點單體作為共聚用單體。適宜的固化位點單體係彼等與硬化劑(例如，過氧化物)且較佳係共劑組合時，將提供硬化組合物者。較佳地，此等固化位點單體包括至少一個鹵基(例如，溴或碘基)。

可藉由在習知的橡膠加工設備中混合一或多種氟聚合物、該觸媒、任何選定之添加劑、任何其他的硬化劑(如果需要)、及任何其他助劑(如果需要)製備該等可硬化之氟聚合物組合物。可將所需量之複合成份及其他習知助劑或成份添加至該未硫化的氟碳膠料中，且立即藉由使用任何常見橡膠混合裝置(如，密閉式混合機(例如，Banbury混合機)、滾軋機、或任何其他有利的混合裝置)與之混合或複合。在混合製程期間之混合物溫度通常係安全地保持在該組合物之硬化溫度以下。因此，該溫度通常不應升至約

120°C 以上。在混合期間，其一般較佳在整個膠中均勻地分配該等組分及助劑。

隨後，藉由例如擠壓(例如，成為薄膜、管或軟管)或藉由模製(例如，呈薄片或O形環形式)加工該混合物並使其成形。隨後，可加熱該成形物件以硬化該氟聚合物組合物並形成硬化物件。

模製或加壓硬化該複合混合物通常係在足以硬化該混合物之溫度下，在所需時間間隔內，在適宜壓力下進行。一般而言，此係在約95°C與約230°C之間，較佳在約150°C與約205°C之間，時間長為約1分鐘至15小時，通常係5分鐘至30分鐘。通常將約700 kPa與約21,000 kPa之間的壓力施加至模具中之複合混合物上。該等模具可先經脫模劑塗覆並烘烤。

隨後，通常使該模製混合物或加壓硬化物件在足以完成硬化之溫度及時間下後硬化(例如在烘爐中)，通常在約150°C與約300°C之間，一般在約230°C下持續約2小時至50小時或更久之時間，其一般隨著該物件之橫截面厚度而增加。對於厚截面而言，在後硬化期間之溫度通常係自該範圍之下線逐漸上升至所需之最高溫度。所用之最高溫度較佳係約300°C，且保持此值約4小時或更久。此後硬化步驟一般完成該交聯且亦可自該等硬化組合物釋放殘留的揮發物。適宜的後硬化循環之一實例包括利用六個步驟之條件，在氮氣下加熱模製部件。首先，將該溫度自25°C增加至200°C，歷時6小時，隨後將該等部件保持在200°C下16

小時，之後將該溫度自 200°C 增加至 250°C，歷時 2 小時。隨後，將該等部件保持在 250°C 下 8 小時，之後，將該溫度自 250°C 增加至 300°C，歷時 2 小時。隨後，將該等部件保持在 300°C 16 小時。最後，藉由例如關閉烘爐加熱使該等部件回至環境溫度。

在本發明之多種態樣中，選擇該觸媒組合物及/或其組分(如陽離子)，以減少或消除在所需物件及用途中之不利影響。驚人的是，已發現根據本發明之可硬化組合物較之對應組合物(其中該觸媒化合物包括至少一種含烴醇)，通常具有增強的加工窗口。此係在(例如)藉由 ASTM D 1646-04「Standard Test Methods for Rubber-Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)」(其揭示內容以引用的方式併入本文中)測定之穆尼焦燒時間(Mooney Scorch Time)中觀察到。例如，根據 ASTM D1646-96，本發明揭示之氟彈性體組合物可具有至少 15 分鐘之穆尼焦燒時間(t_{18})。

該氟聚合物組合物係用於製備諸如 O 形環、墊圈、軟管、及密封件之物件，尤其係需要透明的全氟彈性體物件時。藉由在壓力下模製該氟聚合物組合物與多種添加劑之複合調配物來製備此等物件，硬化該物件，且隨後使其接受後硬化循環。不含無機酸受體調配成之可硬化組合物係尤其適於諸如用於製造半導體裝置之密封件及墊圈、及汽車高溫使用之密封件之應用。

現將藉由以下實例進一步描述本發明。

實例

除非另外說明，否則實例及該說明書之其餘部分中之所有份數、百分比、比例等係以重量計，且該等實例中所用之所有試劑係購自或可購自一般化學供應商，如(例如) Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri，或可藉由習知方法合成。

在以下實例中使用此等縮寫：g=克、min=分鐘、mol=莫耳；mmol=毫莫耳、phr=份/百份橡膠、hr=小時、°C=攝氏度、mL=毫升、L=公升、psi=磅/平方英吋、MPa=兆帕、FTNMR=傅立葉轉換核磁共振、及N-m=牛頓-米。

在全部實例中使用以下縮寫：

縮寫	描述
TFE	四氟乙烯
PMVE	全氟(甲基乙烯基醚)
MV5CN	$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$
TBPTHI1	用甲醇製得之2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙氧化四丁基磷
TBPTHI2	未用甲醇製得之2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙氧化四丁基磷
氟聚合物A	經由水性乳液聚合製得之65.7莫耳% TFE、33.0莫耳% PMVE及1.3莫耳% MV5CN之共聚物
2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇， $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 之製法	

向 600-mL Parr 反應器中裝入 12 g AlCl_3 (0.09 mol, 購自 Fluka Chemika) 及 326 g 甲苯 (3.5 mol)。抽空該反應器並在室溫下, 伴隨攪拌添加 203 g 六氟丙酮 (1.22 mol, 購自 SynQuest Laboratories, Inc.), 歷時 1.5 hr。該反應放熱至 45°C , 壓力升至 49 psi (340 kPa)。一小時後, 該反應完成, 伴隨溫度及壓力下降。用 600 ml 水清洗產物混合物兩次。該有機相經無水 MgSO_4 乾燥、過濾、並在 174 至 176°C 下蒸餾, 以獲得 228 g 2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇。

觸媒製法

利用甲醇之 2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙氧四丁基磷 (TBPTHI1) ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}^+\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) 之對照製法

向配備有攪拌棒之 500-mL 圓底燒瓶中加入 51 g 2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇 (0.2 mol, 如「製備 2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 」中所述製得), 且添加 42 g 25 重量% 含於甲醇中之甲醇鈉 (0.2 mol), 並加熱至甲醇稍稍回流。將該燒瓶冷卻至室溫, 並添加 66 g 溴化四丁基磷 (0.2 mol) 於 66 g 甲醇中之溶液。稍加熱該混合物並攪拌 0.5 小時。真空汽提溶劑並用乙醚萃取該黏性油狀物, 並過濾出溴化鈉。真空汽提溶劑後, 獲得 TBPTHI1 (101 g)。藉由 FT-NMR 光譜確認該 TBPTHI1 中存在殘留的甲醇。

未利用甲醇之 2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙氧化四丁基磷 (TBPTHI2) ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}^+\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$) 之實例

製法

向 65.37 克 2-(對甲苯甲醯基)-1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇樣品 (可購自 Oakwood Research Chemicals, West Columbia, SC) 及 200 mL 甲苯中添加 175 克氫氧化四丁基鎂 (40% 水溶液)。在添加約一分鐘時，該混合物自 21°C 升溫至 29°C。在室溫下攪拌該混合物一小時，且隨後在具有 40°C 水浴及吸氣器真空之旋轉蒸發儀上汽提 30 分鐘。隨後將 200 mL 甲苯添加至所得固體中，以使殘留水在吸水器真空下，於 40°C 下共沸 30 分鐘。重複該操作幾次，以獲得 TBPTH12 之灰白色固體 (122.53 克；93.67% 產率；m.p. 88°C；0.09% 殘留水 (藉由卡爾費希爾 (Karl-Fisher) 滴定法測得))。藉由 FT-NMR 光譜確認該結構。

實例 1

在兩輥滾軋機上，以如表 1 所示添加 0.75 phr TBPTH12、1.5 phr 矽石 (商標名「AEROSIL R972」，購自 Degussa AG, Düsseldorf, Germany)、及 30 phr 碳黑 (商標名「N-990」，購自 Cabot, Boston, Massachusetts) 複合氟聚合物 A (100 phr)。在 177°C 下，將該複合混合物加壓硬化 15 分鐘。隨後，在空氣中通過步驟-後硬化 (室溫至 200°C，歷時 45 min，保持在 200°C 2 hr，斜升至 250°C，歷時 30 min，保持在 250°C 2 hr，歷時 30 min 斜升至 300°C 及保持在 300°C 4 hr) 後硬化該模製測試片及 O 形環。

在加壓硬化及後硬化之後，用自經後硬化之測試板中切下之啞鈴測定物理性質。

比較實例 A

比較實例 A 係如實例 1 所述(但使用 TBPTH11 及表 1 所示之組分含量)經複合、模製、加壓及後硬化。

在加壓硬化及後硬化之後，測定自後硬化測試板切下之啞鈴之物理性質。

表 1

組分	實例1	比較實例A
氟聚合物A，phr	100	100
TBPTH11，phr	0.75	0
TBPTH12，phr	0	1.3
N-990，phr	30	30
AEROSIL R972，phr	1.5	1.5

結果

流變性、物理性質、壓縮形變及焦燒係顯示於表 2 至 5 中。使用未經硬化、複合之樣品，根據 ASTM D 5289-93a，在 177°C、無預熱、歷時 30 分鐘時間、及 0.5 度弧下，使用由 Monsanto Company, Saint Louis, Missouri 在商標名 Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000 下出售之流變儀進行硬化流變性測試。在特定時期內，當未獲得平穩或最大扭矩時，測量所獲得之最小扭矩(M_L)及最大扭矩(M_H)。亦測量的是：在 M_L 上增加 2 個單位之扭矩之時間(t_{s2})、達到等於 $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ 值之扭矩之時間(t'_{50})、及達到 $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ 之扭矩之時間(t'_{90})。結果係示於表 2(以下)中。

表 2

	實例1	比較實例A
M_L , in-lb (N-m)	2.70 (1.185)	2.08 (0.235)
M_H , in-lb (N-m)	11.63 (1.315)	6.36 (0.719)
t_{s2} , min	2.96	4.10
t'_{50} , min	5.05	4.35
t'_{90} , min	11.14	9.35

藉由在約 6.9 MPa 之壓力及 177°C 之溫度下，擠壓 15 分鐘製備該等可硬化組合物(如實例 1 及比較實例 A 中製備，除了表 3 及 4 中所示以外)之加壓硬化薄片(150 mm×150 mm×2.0 mm)，以用於物理性質測定。使用實例中詳述之步驟，藉由在空氣下加熱使加壓硬化薄片後硬化。在測試之前，使所有標本回至環境溫度。

物理性質

根據 ASTM D 412-92，使用自對應之使用 ASTM Die D 的樣品中切出之樣品，測定斷裂時之抗張強度、斷裂時之伸長率、及在 100% 伸長率下之模量。

表 3(如下)顯示實例 1 及比較實例 A 之可硬化組合物之加壓硬化及後硬化薄片的物理性質。

表 3

	實例1	比較實例A
斷裂時之抗張強度， MPa (psi)	13.6 (1977)	12.2 (1770)
斷裂時之伸長率，%	218	199
100%模量， MPa (psi)	7.9 (1156)	8.9 (1300)

實例1及比較實例A之可硬化組合物之樣品(除表4中所示以外)係經加壓硬化及後硬化，以形成具有0.139英吋(3.5 mm)之橫截面厚度之O形環。使用ASTM 395-89方法B測定O形環樣品之壓縮形變。結果以永久形變之百分比形式示於表4(以下)中，且係在25%偏轉下測得。

表 4

	實例1	比較實例A
在316°C下，72 hr後之壓縮形變，%	34	40

依照ASTM D 1646-96中所述之步驟，在121°C下進行穆尼焦燒測量。所用之步驟採用一分鐘預熱、小轉子尺寸且另外測量 t_{10} 及 t_{18} 值。

表5(如下)顯示實例1及比較實例A之可硬化組合物之穆尼焦燒測試結果。

表 5

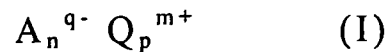
	實例1	比較實例A
最小黏度單位	95.2	94.1
t-3 (min)	2.28	4.31
t-10 (min)	>60	8.99
t-18 (min)	>60	12.1

在不偏離本發明範疇及精神之情況下，熟習此項技術者可對本發明進行各種修飾及改變，且應瞭解本發明並非不過分限於本文闡述之說明性實施例。

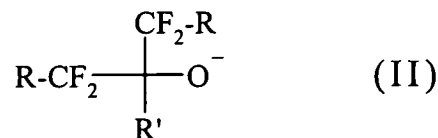
七、申請專利範圍：

103年10月2日修正(本)

1. 一種觸媒組合物，其包括式I之陽離子及陰離子：



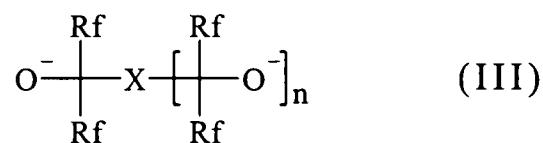
其中 m、n、p、及 q 係正整數，其中 $m \cdot p = n \cdot q$ ，其中 Q^{m+} 係有機鎢，且 A^{q-} 係陰離子，限制條件係至少一個 A^{q-} 係選自式 II：



其中各 R 獨立地為 H、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個 R 及 R' 基可一起形成環，其中各 R 基可獨立地含有一或多個雜原子，其中 R' 可與 R 相同，限制條件為 R' 不可係鹵基，其中該觸媒組合物實質上不含含烴醇。

2. 如請求項 1 之組合物，其中各 R 係 F 且 R' 係選自 H、苯基、甲氧基苯基、甲苯甲醯基、苯氧基、氟苯基、三氟甲基苯基、及 CF_3 。
3. 如請求項 1 之觸媒組合物，其係選自 2-苯基-1,1,1,3,3,3-六氟異丙酸四烷基銨、1,1,1,3,3,3-六氟異丙酸四烷基銨、2-苯基-1,1,1,3,3,3-六氟異丙酸四丁基鎂、1,1,1,3,3,3-六氟異丙酸四丁基鎂、2-甲氧基苯基-1,1,1,3,3,3-六氟異丙酸四丁基鎂、及 2-對甲苯甲醯基-1,1,1,3,3,3-六氟異丙酸四丁基鎂。
4. 一種適用於氟彈性體之觸媒組合物，其包括式 III 陰離

子：

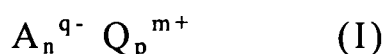


其中各 Rf 獨立地為 R-CF₂ 或具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基，其中 R 係 H、鹵基、烷基、芳基、或環烷基(各具有至多 8 個碳原子)，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，且其可含有雜原子，其中 X 係連接基，且其中 n 係正整數，其中該觸媒組合物實質上不含含烴醇。

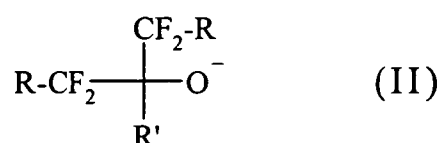
5. 如請求項 4 之組合物，其中各 Rf 係 CF₃。
6. 如請求項 1 之組合物，其中該含烴醇係甲醇。
7. 如請求項 1 之組合物，其中該含烴醇係乙醇。
8. 如請求項 1 之組合物，其另外包括有機或無機填充劑。
9. 一種氟聚合物，其包含如請求項 1 之組合物。
10. 一種氟彈性體組合物，其包括：

含有含氮固化位點之氟彈性體；及

包含式 I 之陽離子及陰離子之觸媒組合物：



其中 m、n、p、及 q 係正整數，其中 m*p=n*q，其中 Q^{m+} 係有機鎗，且 A^{q-} 係陰離子，限制條件係至少一個 A^{q-} 係選自式 II：



其中各 R 獨立地為 H、鹵基、烷基、芳基、芳烷基、或環

烷基，且其亦可經鹵化、氟化、或全氟化，其中兩個或更多個R及R'基可一起形成環，其中各R基可獨立地含有一或多個雜原子，其中R'可與R相同，限制條件為R'不可係鹵基，其中該觸媒組合物實質上不含含煙醇。

11. 如請求項10之氟彈性體組合物，其中該氟彈性體組合物根據ASTM D1646-96具有至少15分鐘之穆尼焦燒時間(Mooney scorch time)(t_{18})。
12. 一種氟彈性體組合物，其包括如請求項1之觸媒組合物及可經全氟化之氟彈性體，其具有含氮固化位點單體(其可係含腈固化位點單體)之互聚單元。
13. 如請求項10之氟彈性體組合物，其另外包括填充劑，其中該填充劑係選自PTFE及/或全氟烷氧基/TFE共聚物(PFA)。
14. 如請求項10之氟彈性體組合物，其中該氟彈性體包含四氟乙烯與全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基乙烯基醚、全氟烯基醚、及/或全氟烷氧基烯基醚之互聚單元。
15. 如請求項10之氟彈性體組合物，其中該氟彈性體包含衍生自四氟乙烯及氟化共聚單體、之互聚單元。
16. 如請求項10之氟彈性體組合物，其中該氟彈性體另外包含一或多種全氟乙烯基醚之互聚單元。
17. 如請求項15或16之氟彈性體組合物，其中該氟化共聚單體係選自全氟烯烴、經部分氟化之烯烴、未經氟化之烯烴、偏二氟乙烯、及其組合。
18. 如請求項10之氟彈性體組合物，其中該固化位點

單體係選自以下各式化合物： $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、或 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ ，其中 $L=2-12$ ； $q=0-4$ ； $r=1-2$ ； $y=0-6$ ； $t=1-4$ ；且 $u=2-6$ ；全氟(8-氟基-5-甲基-3,6-二氧雜-1-辛烯)、及 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 。

19. 如請求項10之氟彈性體組合物，其另外包括選自氟聚合物填充劑、矽石、碳黑、及其組合之填充劑。
20. 如請求項10之氟彈性體組合物，其另外包括其他硬化劑，其中該其他硬化劑係選自產氮化合物、經取代之三嗪衍生物、未經取代之三嗪衍生物、過氧化物、雙-胺基苯酚、雙-醯胺肟、有機錫化合物、或脘、雙脘、叁脘、或四脘、或其鹽。
21. 一種成形物件，其包含如請求項10之氟彈性體組合物。
22. 如請求項11之組合物，其另外包括具有衍生自選自由以下組成之群之單體的互聚單元之氟聚合物：全氟烯烴、經部分氟化之烯烴、未經氟化之烯烴、偏二氟乙烯、全氟烯基醚、及其組合。
23. 如請求項22之組合物，其另外包括選自以下之物質：銨鹽、產氮化合物、經取代之三嗪衍生物、未經取代之三嗪衍生物、過氧化物(含有或不含有共劑)、雙-胺基苯酚、雙-醯胺肟、有機錫化合物、或脘、雙脘、叁脘、或四脘、或其鹽；且其中該共劑係選自氰尿酸三烯丙酯；異氰尿酸三烯丙酯；異氰尿酸三(甲基烯丙)酯；叁(二烯丙

基胺)-s-三嗪；亞磷酸三烯丙酯；N,N-二烯丙基丙烯醯胺；六烯丙基磷醯胺；N,N,N',N'-四烷基四鄰苯二甲醯胺；N,N,N',N'-四烯丙基丙二醯胺；異氰尿酸三乙烯酯；2,4,6-三乙烯基甲基三矽氧烷；及三(5-降冰片烯-2-亞甲基)氰尿酸酯。

24. 一種製備氟聚合物組合物之方法，其包括：形成包含如請求項1之觸媒組合物及具有含氮固化位點單體之互聚單元的氟彈性體(其可經全氟化)之混合物。

25. 一種製造氟聚合物物件之方法，其包括：

(a) 提供如請求項24之混合物；

(b) 使該混合物成形；

(c) 硬化該成形混合物，以形成物件；及使該物件後硬化或不經後硬化。

26. 一種製造氟聚合物組合物之方法，其包括：形成包含如請求項10之組合物之混合物。

27. 一種製造氟聚合物物件之方法，其包括：

(a) 形成包含如請求項26之組合物之混合物；

(b) 使該混合物成形；

(c) 硬化該成形混合物，以形成物件；及使該物件後硬化或不經後硬化。