



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104093780 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201280055186.X

乔治·W·格里斯格雷贝尔

(22)申请日 2012.11.07

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104093780 A

代理人 张爽 郭国清

(43)申请公布日 2014.10.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/557,707 2011.11.09 US

C08K 5/18(2006.01)

C07C 215/88(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.09

(56)对比文件

CN 1328087 A,2001.12.26,说明书第2页第
4段,第6页第2段.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/063896 2012.11.07

CN 101331399 A,2008.12.24,说明书第7页
第1-2段.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/070723 EN 2013.05.16

Molteni.V.“A New class of HIV-1
integrase inhibitors:The 3,3,3”,3”-
tetramethyl-1,1”,spirobi(indan)-5,5”,6,
6”-tetrol family”.《J.Med.Chem》.2000,第43
卷(第10期),第2031-2039页.

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 王丽娜

(72)发明人 沃纳·M·A·格鲁泰尔特

迈克尔·S·文德兰

权利要求书3页 说明书21页

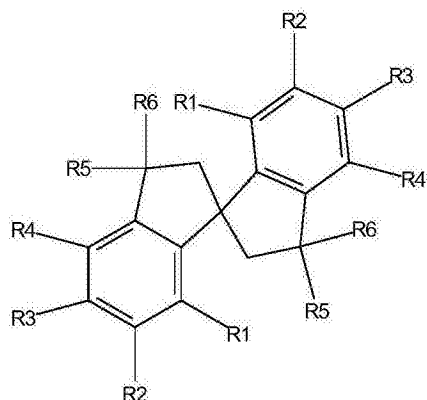
(54)发明名称

用于含氟聚合物的固化组合物

(57)摘要

本发明涉及固化剂组合物以及可固化和固
化的组合物,制备固化的和可固化的组合物、制
品的方法,以及制备固化剂的方法。

1. 一种可固化组合物,其包含含氟弹性体和固化剂,所述含氟弹性体包含含氮固化部位单体,所述固化剂选自式I和II的固化剂,其中式I为:



其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

每个R2为-OH;

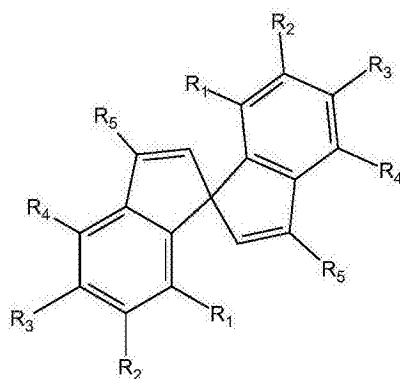
每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, 和C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团;

每个R5和R6独立地选自-H, C1至C20直链或支链的烷基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任选地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团, -OH, 和彼此一起为C=O;

前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂; 并且

式II为:



其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

每个R2为-OH;

每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

每个R5独立地选自-H, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 和C5至C40芳烷基基团;

前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

2. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中每个R1和R4均为氢。

3. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其中式I的每个R5和R6均选自-H和-CH₃。

4. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其中式I的每个R5和R6均为-CH₃。

5. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其中式II的R5为苯基基团。

6. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体是全氟化的。

7. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体为包含四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚和含氰基的固化部位单体的共聚物。

8. 根据权利要求7所述的可固化组合物, 其中所述含氰基的固化部位单体为8-氰基-2-氧杂全氟-1-辛烯。

9. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体包含50至75摩尔%的四氟乙烯、25至45摩尔%的全氟甲基乙烯基醚和0.5至5摩尔%的固化部位单体的互聚单元。

10. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体是部分氟化的。

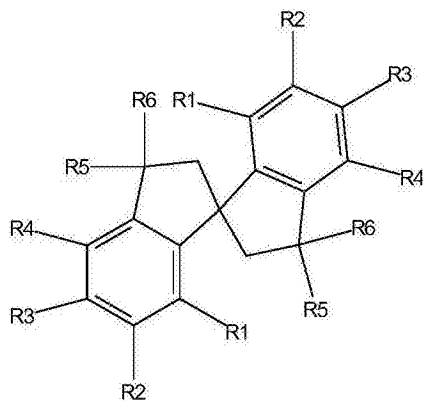
11. 根据权利要求10所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体包含20至80摩尔%的偏二氟乙烯的互聚单元。

12. 根据权利要求1或2所述的可固化组合物, 其还包含炭黑。

13. 一种方法, 该方法包括使根据权利要求1至12中任一项所述的可固化组合物固化。

14. 一种固化制品, 其由权利要求13的方法制备。

15. 一种用于使含氟弹性体固化的固化剂组合物, 其包含固化剂, 所述固化剂选自式I和II的固化剂, 其中式I为:



其中每个R1独立地选自H, C1, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

每个R2为-OH;

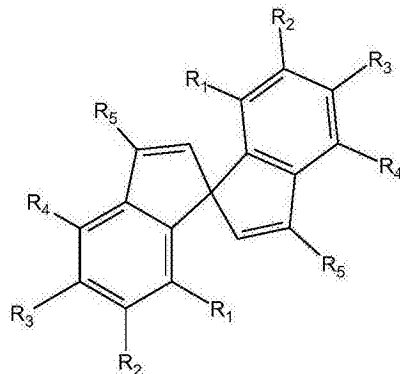
每个R3独立地选自H, C1, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

每个R4独立地选自H, C1, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, 和C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团;

每个R5和R6独立地选自-H, C1至C20直链或支链的烷基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任选地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团, -OH, 和彼此一起为C=O;

前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂; 并且

式II为:



其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

每个R2为-OH;

每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

每个R5独立地选自-H, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 和C5至C40芳烷基基团;

前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

用于含氟聚合物的固化组合物

技术领域

[0001] 本描述涉及固化剂组合物以及可固化和固化的组合物、制备固化的和可固化的组合物的方法及制备固化剂的方法。

背景技术

[0002] 含氟弹性体会固化或交联并通常耐受高温和严苛的化学环境。它们特别是可在暴露于高温和/或腐蚀性物质的系统中用作密封件、垫圈和模制件。对于需要耐受最极端条件的密封应用而言,可使用全氟化的弹性体。上述部件可用于诸如汽车工业、化学处理工业、半导体工业、航空工业和石油工业等应用中。

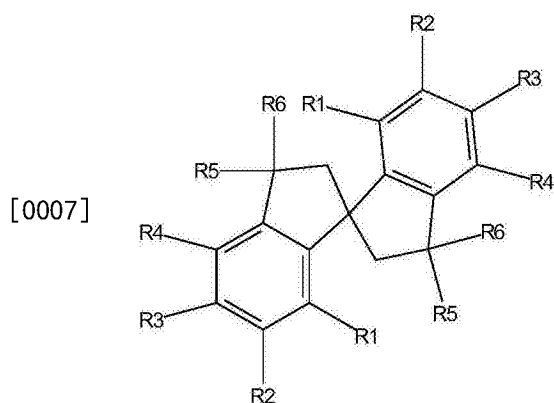
[0003] 含氟弹性体常常包含固化部位组分以在固化剂或催化剂的存在下促进固化。全氟弹性体中使用的一类有用的固化部位组分包括含腈基团的单体,对于其,已使用有机锡催化剂作为固化组分。然而,此类催化剂可能在固化产物中留下不希望有的可提取金属残余物,出于环境原因是不可取的。

[0004] 生成氨的化合物也已被用作含氟弹性体中的固化体系组分。然而,这些固化体系在加工过程中缺乏所需的流变学水平。

[0005] 含有氟烷氧基~~基团~~的催化剂在被开发以解决改善的压缩永久变形性能。然而,除非采取另外的步骤来使这些催化剂与另外的材料反应,否则这些催化剂在加工过程中仍将缺乏所需的流变学水平(即,在加工过程中过早固化,常常称为“过早硫化”)。

发明内容

[0006] 在一个方面,本描述提供了包含含氟弹性体和固化剂的可固化组合物,所述含氟弹性体包含含氮固化部位单体,所述固化剂选自式I和II的固化剂,其中式I为:



[0008] 其中每个R1独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0009] 每个R2为-OH;

[0010] 每个R3独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

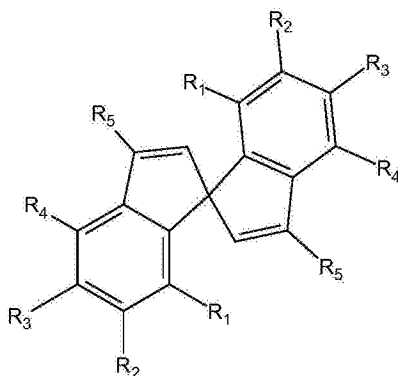
[0011] 每个R4独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,和C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团;

[0012] 每个R5和R6独立地选自-H,C1至C20直链或支链的烷基基团,当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团,C5至C40芳基基团,C5至C40烷芳基基团,当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任选地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团,-OH,和彼此一起为C=O;

[0013] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂;并且

[0014] 式II为:

[0015]



[0016] 其中每个R1独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0017] 每个R2为-OH;

[0018] 每个R3独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

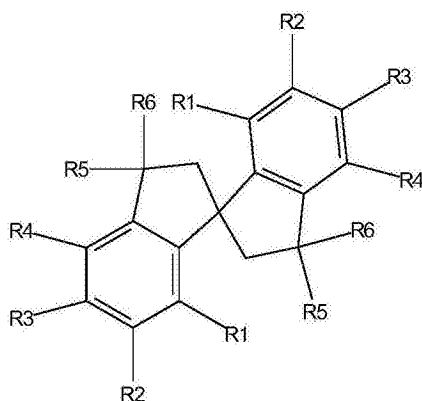
[0019] 每个R4独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,和C5至C20芳烷基基团;

[0020] 每个R5独立地选自-H,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C40芳基基团,C5至C40烷芳基基团,和C5至C40芳烷基基团;

[0021] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

[0022] 在另一个方面,本描述提供了包括使可固化组合物固化的方法,所述可固化组合物包含含氟弹性体和固化剂,所述含氟弹性体包含含氮固化部位单体,所述固化剂选自式I和II的固化剂,其中式I为:

[0023]



[0024] 其中每个R1独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至

C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和 NH_2 ;

[0025] 每个 R_2 为 $-\text{OH}$;

[0026] 每个 R_3 独立地选自 H , Cl , Br , I , C_1 至 C_{20} 直链、环状或支链的烷基基团, C_5 至 C_{20} 芳基基团, C_5 至 C_{20} 烷芳基基团, C_5 至 C_{20} 芳烷基基团, 和 NH_2 ;

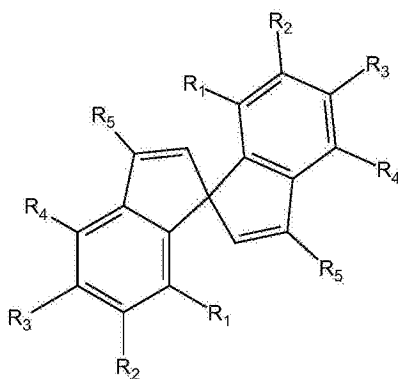
[0027] 每个 R_4 独立地选自 H , Cl , Br , I , C_1 至 C_{20} 直链、环状或支链的烷基基团, C_5 至 C_{20} 芳基基团, C_5 至 C_{20} 烷芳基基团, 和 C_5 至 C_{20} 芳烷基基团;

[0028] 每个 R_5 和 R_6 独立地选自 $-\text{H}$, C_1 至 C_{20} 直链或支链的烷基基团, 当 R_5 和 R_6 二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的 C_3 至 C_{40} 烷基基团, C_5 至 C_{40} 芳基基团, C_5 至 C_{40} 烷芳基基团, 当 R_5 和 R_6 二者为同一环状结构的一部分时任选地形成螺基团的 C_5 至 C_{40} 芳烷基基团, $-\text{OH}$, 和彼此一起为 $\text{C}=\text{O}$;

[0029] 前提条件是每个环上 R_1 和 R_3 中的至少之一为 $-\text{NH}_2$; 并且

[0030] 式II为:

[0031]



[0032] 其中每个 R_1 独立地选自 H , Cl , Br , I , C_1 至 C_{20} 直链、环状或支链的烷基基团, C_5 至 C_{20} 芳基基团, C_5 至 C_{20} 烷芳基基团, C_5 至 C_{20} 芳烷基基团, 和 NH_2 ;

[0033] 每个 R_2 为 $-\text{OH}$;

[0034] 每个 R_3 独立地选自 H , Cl , Br , I , C_1 至 C_{20} 直链、环状或支链的烷基基团, C_5 至 C_{20} 芳基基团, C_5 至 C_{20} 烷芳基基团, C_5 至 C_{20} 芳烷基基团, 和 NH_2 ;

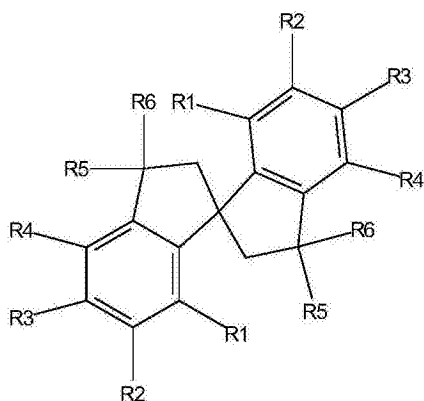
[0035] 每个 R_4 独立地选自 H , Cl , Br , I , C_1 至 C_{20} 直链、环状或支链的烷基基团, C_5 至 C_{20} 芳基基团, C_5 至 C_{20} 烷芳基基团, 和 C_5 至 C_{20} 芳烷基基团;

[0036] 每个 R_5 独立地选自 $-\text{H}$, C_1 至 C_{20} 直链、环状或支链的烷基基团, C_5 至 C_{40} 芳基基团, C_5 至 C_{40} 烷芳基基团, 和 C_5 至 C_{40} 芳烷基基团;

[0037] 前提条件是每个环上 R_1 和 R_3 中的至少之一为 $-\text{NH}_2$ 。

[0038] 在又一个方面, 本描述提供了固化制品, 所述固化制品由包括使可固化组合物固化的方法制备, 所述可固化组合物包含含氟弹性体和固化剂, 所述含氟弹性体包含含氮固化部位单体, 所述固化剂选自式I和II的固化剂, 其中式I为:

[0039]



[0040] 其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0041] 每个R2为-OH;

[0042] 每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

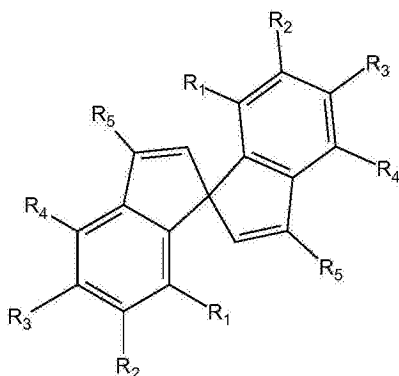
[0043] 每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

[0044] 每个R5和R6独立地选自-H, C1至C20直链或支链的烷基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任选地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团, -OH, 和彼此一起为C=O;

[0045] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂; 并且

[0046] 式II为:

[0047]



[0048] 其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0049] 每个R2为-OH;

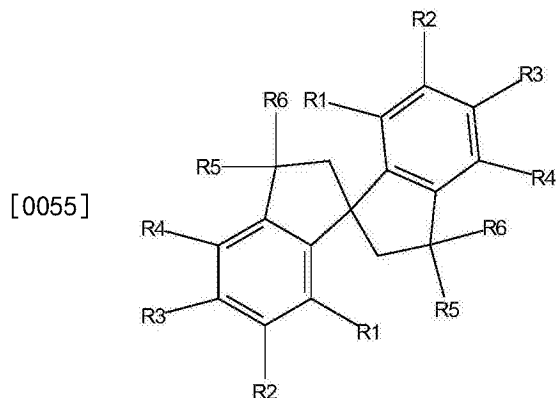
[0050] 每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0051] 每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

[0052] 每个R5独立地选自-H, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 和C5至C40芳烷基基团;

[0053] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

[0054] 在再一个方面,本描述提供了用于使含氟弹性体固化的固化剂组合物,所述固化剂组合物包含固化剂,所述固化剂选自式I和II的固化剂,其中式I为:



[0056] 其中每个R1独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0057] 每个R2为-OH;

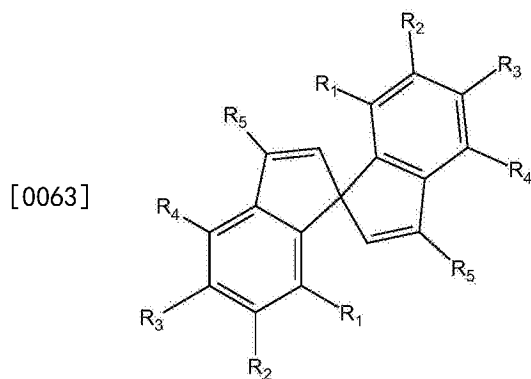
[0058] 每个R3独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0059] 每个R4独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,和C5至C20芳烷基基团;

[0060] 每个R5和R6独立地选自-H,C1至C20直链或支链的烷基基团,当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团,C5至C40芳基基团,C5至C40烷芳基基团,当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任选地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团,-OH,和彼此一起为C=O;

[0061] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂;并且

[0062] 式II为:



[0064] 其中每个R1独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0065] 每个R2为-OH;

[0066] 每个R3独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0067] 每个R4独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳

基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

[0068] 每个R5独立地选自-H, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 和C5至C40芳烷基基团;

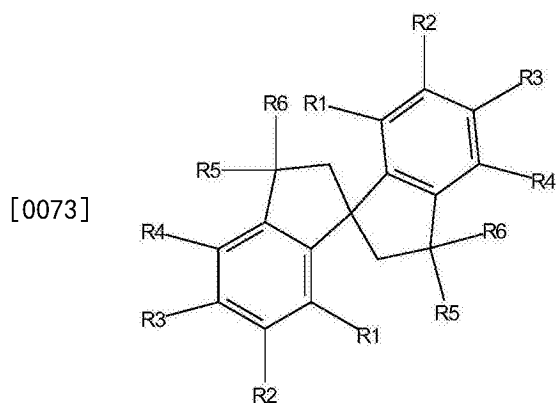
[0069] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

[0070] 实施例的细节将在下面的描述中给出。从下面的描述和从权利要求书, 其它特征、目的和优点将显而易见。

具体实施方式

[0071] 固化剂组合物

[0072] 在一些实施例中, 本文所述的固化剂可描述为选自式I的固化剂的那些:



[0074] 其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0075] 每个R2为-OH;

[0076] 每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

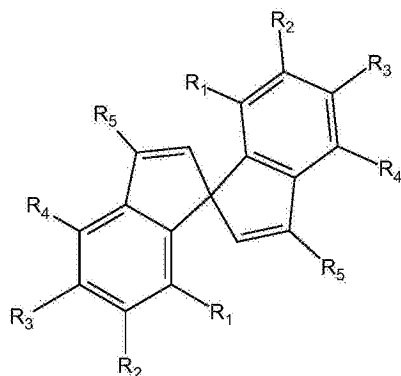
[0077] 每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

[0078] 每个R5和R6独立地选自-H, C1至C20直链或支链的烷基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任意地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团, -OH, 和彼此一起为C=O;

[0079] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

[0080] 在其它实施例中, 本文所述的固化剂可描述为选自式II的固化剂的那些:

[0081]



[0082] 其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0083] 每个R2为-OH;

[0084] 每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0085] 每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

[0086] 每个R5独立地选自-H, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 和C5至C40芳烷基基团;

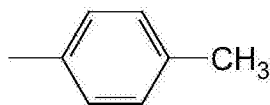
[0087] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

[0088] 本文所述的固化剂可通过各种合成路线制备, 鉴于本文提供的各种具体实施方式的制备描述, 本领域技术人员将容易地确定合成路线。

[0089] 例如, 实例中提供了本文描述并要求保护的式I的固化剂的一个特定实施方式的制备。3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚-6,6'-二醇的制备从三当量的4,4'-异亚丙基二酚(通常称为“BPA”)的酸催化自缩合开始。

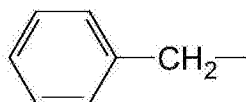
[0090] 如本文所用, 术语烷芳基指含有通过键键合到芳族基团中的芳族原子的芳基基团的取代基基团, 所述芳族基团还含有烷基取代基。烷芳基基团的一个例子为甲苯基取代基, 如以下的:

[0091]



[0092] 另外, 如本文所用, 术语芳烷基指含有通过键键合到烷基基团中的烷基原子的烷基基团的取代基基团, 所述烷基基团还含有芳基取代基。芳烷基基团的一个例子为苄基取代基, 如以下的:

[0093]



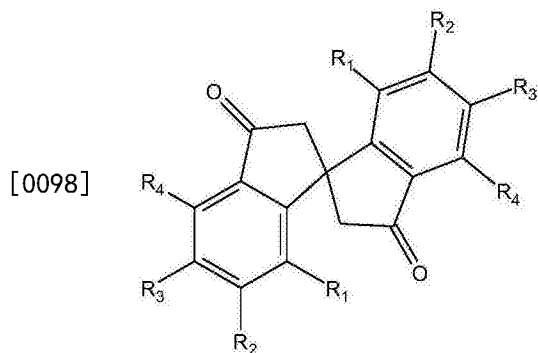
[0094] 制备后, 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚-6,6'-二醇的分离可通过使用去离子水从常用溶剂(即, 甲醇、二氯甲烷、四氢呋喃)沉淀来进行。

[0095] 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚-6,6'-二醇中芳族环的进一步衍生化可使用本领域技术人员已知的方法来进行。例如, 可通过用硝酸处理进行3,3,3',3'-四甲基-1,1'-

螺双茛-6,6'-二醇的硝化来制备3,3,3',3'-四甲基-5,5'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇。然后可例如通过用氢气在氢化催化剂的存在下处理来将硝化产物还原为5,5'-二氨基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇。

[0096] 在一些实施例中,可使5,5'-二氨基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇在亲电芳族取代条件下例如在Br₂的存在下进一步反应以在R₁或R₃和/或R₄基团中的一个或多个中用Br替代H。

[0097] 式I的其它化合物包括例如其中R₅和R₆彼此一起形成C=O的那些,如以下的结构:



[0099] 其中R₁至R₄为如上面所述。这样的化合物可例如通过OrganicLetters, 2008, (10), 2641-2643 (有机化学通讯, 2008年, 第10期, 第2641-2643页)中描述的方法的修改方法来制备。式II的化合物可类似地制备。

[0100] 含氟弹性体

[0101] 在一些实施例中,含氟弹性体可包含衍生自含氟单体如四氟乙烯(TFE)、氯三氟乙烯(CTFE)、偏二氟乙烯和/或六氟丙烯的互聚单元。适于含氟弹性体的制备的单体包括由式CF₂=CF-R¹_f、CF₂=CF-O-R²_f和CH₂=CR₂所表示的烯键式不饱和单体,其中R¹_f为全氟烷基;R²_f为全氟烷基或全氟烷氧基;并且每个R独立地选自H、F、Br、I、Cl或脂族基团。在一些实施例中,全氟烷基、全氟烷氧基和脂族基团可具有F、Br、I或Cl取代基。在一些实施例中,含氟弹性体可包含衍生自一种或多种全氟烷基乙烯基醚、一种或多种全氟烷氧基乙烯基醚、一种或多种全氟烯醚和/或一种或多种全氟烷氧基烯醚的互聚单元。

[0102] 合适的含氟弹性体包含衍生自含氮固化部位单体的互聚单元。除所述固化部位单体外,这样的含氟弹性体可还包含至少两种主要单体。主要单体的合适候选物的例子包括全氟烯烃(例如,四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP))、氯三氟乙烯(CTFE)、全氟乙烯基醚(例如,全氟烷基乙烯基醚和全氟烷氧基乙烯基醚)和任选地,含氢的单体如烯烃(例如,乙烯、丙烯等)和偏二氟乙烯(VDF)。这样的含氟弹性体包括例如含氟弹性体胶料和全氟弹性体胶料。

[0103] 当含氟弹性体被卤化、优选全氟化时,在一些实施例中其可含有至少50摩尔%(mol%)的衍生自TFE和/或CTFE、任选地包括HFP的互聚单元。含氟弹性体的互聚单元的其余部分(10至50摩尔%)可由一种或多种全氟乙烯基醚和含氮固化部位单体(例如,含腈的乙烯基醚或含亚氨酸酯的乙烯基醚)构成。固化部位单体占弹性体的约0.1至约10摩尔%(更优选地,约0.5至约3摩尔%)。在一些实施例中,本描述的组合物可特别是用于提供全氟聚合物如全氟弹性体中。

[0104] 当含氟弹性体不是全氟化的时,其可含有约5至约90摩尔%的衍生自TFE、CTFE和/

或HFP的互聚单元,约5至约90摩尔%的衍生自VDF、乙烯和/或丙烯的互聚单元,至多约40摩尔%的衍生自乙烯基醚的互聚单元,和约0.1至约5摩尔%(更优选地,约1.0至约2.5摩尔%)的含氮固化部位单体。

[0105] 在一些实施例中,含氟弹性体组合物衍生自氟化单体与含氢的C₂-C₉烯烃的互聚单元,所述氟化单体例如为具有式CF₂=CF-R_f的那些,其中R_f为氟或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所取代,甚至不到四分之一的氢原子被氟所取代,并且在其它实施例中其是非氟化的。在一些实施例中,不含未氟化的烯烃。

[0106] 可用于本文所述组合物中的含氢烯烃包括式CX₂=CX-R的那些,其中每个X独立地为氢或氟或氯,R为氢、氟或C₁-C₁₂、优选地C₁-C₃烷基。优选的烯烃包括部分氟化的单体(例如,偏二氟乙烯)或含氢的单体如烯烃,包括α-烯烃(例如,乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯等)。上述物质的组合也是有用的。

[0107] 全氟化乙烯基醚也适合作为本组合物中的共聚单体。这些包括例如美国专利No.6,255,536和6,294,627(Worm等人,以引用方式并入本文)中描述的单体,其包括全氟化乙烯基醚如CF₂=CF(CF₂)_m-[O(CF₂)_p]_n-OR_f,包括乙烯基形式如R_fOCF₂OCF=CF₂,其中R_f可含有氧,其中R_f为直链或支链的全氟化脂族基团,其可含有氧原子由此形成另外的醚键,并且其中m为0-4,n为0-6,p为1-3,前提条件是m和n不均为0。

[0108] 这样的全氟乙烯基醚包括例如CF₂=CFOCF₃、CF₂=CF-O-CF₂-O-CF₃、CF₂=CF-O-CF₂-O-CF₂CF₃、CF₂=CF-O-CF₂-O-CF₂CF₂CF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₃、CF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₃、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、CF₂=CF-O-CF₂CF₂-O-CF₂-O-CF₃和CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃。

[0109] 另外,本文所述的含氟弹性体可包含含氟(烯醚)单体的互聚单元,包括美国专利No.5,891,965(Worm和Guerra)和美国专利No.US6,255,535(Schulz等人)中描述的那些。此类单体包括例如CF₂=CF(CF₂)_m-O-R_f,其中m为1至4的整数,并且其中R_f为直链或支链的全氟亚烷基基团,其可包含氧原子由此形成另外的醚键,并且其中R_f在主链中含有1至20、更优选地1至10个碳原子,并且其中R_f还可含有另外的末端不饱和部位。含此类氧原子的R_f基团被称为全氟亚烷基氧基团。可用的单体包括由下式所表示的全氟烯丙基醚:CF₂=CF-CF₂-O-R_f,其中R_f在本段中上面定义。示例性的全氟烯醚化合物包括选自以下的那些:CF₂=CFCF₂-O-CF₃、CF₂=CFCF₂-O-CF₂-O-CF₃、CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₃、CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂-O-CF₂CF₃、CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂CF₂CF₂-O-CF₃、CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂-O-CF₃、CF₂=CFCF₂CF₂-O-CF₂CF₂CF₃。

[0110] 可用的含氟弹性体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。在此类共聚物中,共聚的全氟化醚单元占含氟弹性体中存在的总单体单元的约1至约60摩尔%(更优选地,10至40摩尔%)。

[0111] 除本文所述的含氟弹性体(所述含氟弹性体具有衍生自含氮固化部位单体的互聚单元)外,还可向组合物中引入一种或多种其它含氟聚合物。另外,可将一种或多种其它含氟聚合物(其可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互聚单元的含氟弹性体(其可包括共聚物)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/或可以包含适应于被选固化剂体系的活性部位。例如,可将各自具有衍生自含氮固化部位单体(例如,包含腈基团的单体)的互聚单元的两种不同的含氟弹性体共混以提供用于本描述的含氟弹性体。

[0112] 可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,可包括适于过氧化物固化的含氟聚合物和过氧化物固化剂以提高化学稳定性。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。这些其它的固化剂也可以用来固化具有含氮固化部位单体的含氟弹性体的共混物而无需引入不含含氮固化部位单体的含氟聚合物。

[0113] 具有含氮固化部位单体的含氟弹性体优选在总的含氟聚合物中占足够的量以相对于不含本文所述组合物的对比含氟弹性体提供提高的热稳定性。该量通常为如本文所述的组合物中总的含氟弹性体的至少25重量%(wt%),更优选至少50重量%。在一些实施例中,含氟弹性体组分完全由具有含氮互聚单元的一种或多种含氟弹性体组成。

[0114] 可用的含氟弹性体可通过已知的方法制备。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。

[0115] 固化部位组分

[0116] 本文所述的含氟弹性体包含固化部位组分,其使得能够固化所述含氟弹性体。固化位点组分可以是部分或完全氟化的。至少一种含氟弹性体的至少一种固化部位组分包含含氮基团。可用于固化部位单体中的含氮基团的例子包括腈、亚氨酸酯、脒、脒盐、偕胺脒、酰胺、酰亚胺和氧化胺基团。

[0117] 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: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CN})_L$; $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CN})_u\text{OCF}(\text{CF}_3)_r$; $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_t$; $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_y$; 并且其中 $L=2-12$; $q=0-4$; $r=1-2$; $y=0-6$; $t=1-4$; 且 $u=2-6$ 。此类单体的代表性例子包括 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CN})_3\text{OCF}(\text{CF}_3)_r$ 、全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)和 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CN})_5$ (MV5CN)。

[0118] 另一合适的固化部位组分可含有能够参与过氧化物固化反应的卤素。这样的卤素可存在于含氟弹性体链上和/或末端位置中。通常,所述卤素为溴或碘,但其可为氯。优选通过共聚向含氟弹性体链上的位置中引入卤素。按此途径,将上面提到的含氟弹性体组分的选择与合适的氟化固化部位单体组合。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-1-烯、4-碘-3,3,4,4-四氟丁-1-烯(ITFB)等,而溴-氟乙烯基醚或碘-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。另外,可以使用非氟化的溴-烯烃或碘-烯烃,例如乙烯基溴和4-溴-1-丁烯。碘-氟烯烃更通常包括式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{I}$ 的那些,其中 n 为2和8之间的整数。

[0119] 又一可用的固化部位组分包含具有一个或多个侧挂偕胺脒结构(即, $-\text{C}(\text{NR}_2)=\text{NOR}$ 和/或其互变异构体 $-\text{C}(\text{NR}-\text{OR})=\text{NR}$)和/或侧挂氨基脒结构(即, $-\text{C}(\text{NR}_2)=\text{N}-\text{NR}_2$ 和/或其互变异构体 $-\text{C}(\text{NR}-\text{NR}_2)=\text{NR}$)的互聚单元,其中每个 R 独立地选自氢和直链或支链、取代或未取代、全氟化、部分氟化或非氟化的烷基或芳基基团,所述烷基或芳基基团任选地含有一

个或多个杂原子。在一些实施例中,至少一个R基团为氢。在一些实施例中,所有的R基团均为氢。

[0120] 在一些实施例中,偕胺肟和/或氨基脒基团可直接附接到聚合物主链。在一些实施例中,偕胺肟和/或氨基脒基团中的一个或多个可经由介于聚合物主链与偕胺肟和/或氨基脒基团之间的取代或未取代、直链或支链的脂族链间接附接到主链。在一些实施例中,偕胺肟或氨基脒基团在脂族基团的末端位置处;然而,偕胺肟或氨基脒基团可存在于脂族链上任何位置处。

[0121] 在另外的实施例中,偕胺肟和/或氨基脒基团经由烷基基团附接到聚合物主链,例如, $B-(CZ_2)_n-A$,其中A为偕胺肟或氨基脒;B表示聚合物主链;每个Z独立地选自氢、卤素(例如,F或Cl)或脂族基团(在一些实施例中,含1-8个碳原子的脂族基团),所述脂族基团可具有卤素取代基;并且 $n=1$ 至50,在一些实施例中,1至20,或甚至1至10。在一些实施例中,介于其中的烷基链是全氟化的,在这种情况下,每个Z均为F。

[0122] 在一些实施例中,偕胺肟和/或氨基脒基团也可通过烷氧基侧链附接,例如, $B-(CZ_2)_n-(O-R^2)_m-(O-R^3)_p-(CZ_2)_q-CZX-A$,其中 R^2 和 R^3 独立地选自 C_1-C_{10} (在一些实施例中, C_1-C_5)亚烷基,其可以是直链或支链的并且其可以是含氢、部分卤化、部分氟化、全卤化或全氟化的; n 和 m 各自独立地为1至50,在一些实施例中,1至20,或甚至1至10; p 为0至10; q 是0至10;每个Z独立地为氢、卤素(例如,F、Cl或Br);并且X为F或 CF_3 。在一些实施例中,烷氧基侧链为全氟化烷氧基,在这种情况下每个Z为F,从而产生例如 $B-(OCF_2)-(CF_2)_4-A$ 。

[0123] 在一些实施例中,偕胺肟或氨基脒结构位于烷基或烷氧基侧链的末端位置处。另外,偕胺肟或氨基脒结构可位于侧链上任何其它位置处。在一些实施例中,偕胺肟或氨基脒结构侧挂到侧链上的分支。

[0124] 整个含氟聚合物组合物中偕胺肟和/或氨基脒单元的含量为足以在固化后的被选材料中提供所需的物理性质的量。在一些实施例中,偕胺肟和/或氨基脒单元的含量为至少约0.01摩尔%,在一些实施例中,至少约0.1摩尔%,在一些实施例中,至少约0.2摩尔%,在一些实施例中,至少约0.5摩尔%,或甚至至少约0.7摩尔%。在一些实施例中,偕胺肟和/或氨基脒单元的含量为不大于约5摩尔%,在一些实施例中,不大于约3摩尔%,并且在一些实施例中,不大于约1摩尔%。

[0125] 可通过各种措施向聚合物中引入偕胺肟和/或氨基脒单元。这样的措施在W02006/068685(Grootaert等人)中有详细描述。

[0126] 再其它的固化部位组分包括具有一个或多个侧挂脒结构(即, $-C(NR_2)=NR$)的互聚单元,其中每个R独立地选自氢和直链或支链、取代或未取代、全氟化、部分氟化或非氟化的烷基或芳基基团,所述烷基或芳基基团任选地含有一个或多个杂原子。在一些实施例中,至少一个R基团为氢。在一些实施例中,所有的R基团均为氢。

[0127] 含氟弹性体的侧链位置中固化部位组分的量通常为约0.05至约5摩尔%(更优选地,1.0至2.5摩尔%)。事实上,如实例中所示,令人惊奇地,当固化部位组分以1.5至2.5摩尔%的量存在时,与以较低含量含固化部位组分的含氟弹性体相比,压缩永久变形值急剧降低。在一些实施例中,如实例中所示,此类固化部位组分为含氮固化部位组分。

[0128] 固化部位组分也可存在于含氟弹性体链的末端位置中。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。

[0129] 可用的链转移剂的例子包括具有式 R_fZ_x 的那些,其中 R_f 为取代或未取代的 C_1 - C_{12} 氟代烷基原子团,其可以是全氟化的, Z 为Br或I,并且 x 为1或2。涉及溴的具体例子包括: CF_2Br_2 、 $Br(CF_2)_2Br$ 、 $Br(CF_2)_4Br$ 、 $CF_2(Cl)Br$ 、 $CF_3CF(Br)CF_2Br$ 等。涉及碘的具体例子包括: CF_2I_2 、 $I(CF_2)_2I$ 、 $I(CF_2)_4I$ 、 $CF_2(Cl)I$ 、 $CF_3CF(I)CF_2I$ 等。可用的引发剂包括例如 $NaO_2S(CF_2)_nX$,其中 X 为Br或I,并且 n 为1-10。

[0130] 含氟弹性体中末端位置中固化部位组分的量通常为约0.05至约5摩尔%(更优选地,0.1至2摩尔%)。

[0131] 固化部位组分的组合也可用于本组合物中。例如,包含能够参与过氧化物固化反应的卤素的含氟弹性体还可包含含氮固化部位组分如含腈基团的固化部位组分。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。

[0132] 可固化组合物

[0133] 使用有效量的固化剂来使含氟弹性体交联。当固化剂的量太低时,含氟弹性体可能不会交联到足以产生所需的物理性质的程度和/或可能交联速度比期望的速度更为缓慢。当固化剂的量太高时,含氟弹性体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。又如,当固化剂是吸湿的时,组合物中填料的类型和/或量可能改变固化剂组合物的吸湿性。

[0134] 含氟弹性体的组成也将影响一种或多种固化剂的所需量。例如,当使用具有含氮固化部位单体的互聚单元的含氟弹性体与另一无含氮固化部位的含氟聚合物的共混物时,可使用有效量的第一被选固化剂来使具有衍生自含氮固化部位单体的互聚单元的含氟弹性体交联并一起使用有效量的第二被选固化剂来使另一含氟聚合物交联。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,被选固化剂中的一者或两者可起到使含氟聚合物中的一者或两者交联的作用。

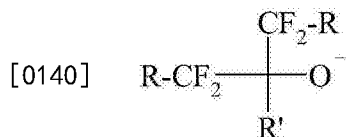
[0135] 通常,固化剂(其可包括不止一种组成)的有效量为至少约0.1重量份固化剂每一百重量份胶料(phr),优选至少约0.5phr。固化剂的有效量通常低于约10phr,优选低于约5phr。

[0136] 含氟弹性体组合物的固化也可通过与本文所述的固化剂一道使用其它类型的固化剂来改性。此类固化剂的例子是已知的并包括双氨基苯酚(例如,U.S.5,767,204和U.S.5,700,879)、双酰氨基肟(例如,U.S.5,621,145)和铵盐(例如,U.S.5,565,512)。另外,可使用砷、锑和锡的有机金属化合物(例如,U.S.4,281,092和U.S.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。

[0137] 此外,其它类型的固化剂可包括具有以下通式的那些:

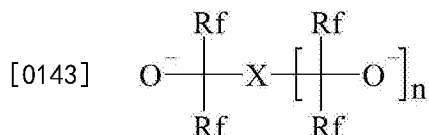


[0139] 其中 m 、 n 、 p 和 q 为正整数,其中 $m \cdot p = n \cdot q$,其中 Q^{m+} 为有机鎓,并且 A^{q-} 为阴离子,前提条件是至少一个 A^{q-} 选自式II:



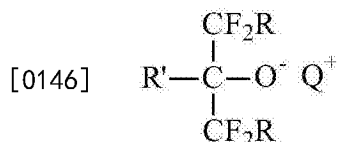
[0141] 其中每个R独立地为H、卤素、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基,并且其也可以是卤化、氟化或全氟化的,其中R和R'基团中的两个或更多个可一起形成环,其中每个R基团可独立地含有一个或多个杂原子,其中R'可与R相同,前提条件是R'不能为卤素。

[0142] 其它可用的其它类型的固化剂包括具有下式的那些:



[0144] 其中每个Rf独立地为R-CF₂或具有1至8个碳原子的全氟烷基基团,其中R为H、卤素、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或环烷基,具有至多8个碳原子并且其也可以是卤化、氟化或全氟化的,并且其可含有杂原子,其中X为连接基团,并且其中n为正整数。

[0145] 在又其它的实施例中,其它类型的固化剂可包括下式的那些:



[0147] 其中Q⁺为非干扰性有机磷、有机铈或有机铵阳离子;每个R独立地表示H、卤素、烷基或卤代烷基,其中所述烷基的至少一个碳原子可被选自N、O和S中的一种或多种杂原子进一步取代;R'表示H、烷基或卤代烷基,其中所述烷基的至少一个碳原子可被选自N、O和S中的一种或多种杂原子进一步取代;或者R和R'中的任何两个可一起形成二价亚烷基基团,其中所述亚烷基基团的至少一个碳原子可被选自N、O和S的一个或多个杂原子进一步取代。

[0148] 在再其它实施例中,其它固化剂可包括以下通式的那些:



[0150] 或者单独地或作为混合物加入的其前体;和任选地,通式R²-OH的醇,其中R²为具有1至20个碳原子的烷基基团,并且其中R²可以是氟化的。在此实施例中,R为C₁-C₂₀烷基或烯基,C₃-C₂₀环烷基或环烯基,或者C₆-C₂₀芳基、芳烷基或烷芳基。R可含有至少一个杂原子,即,非碳原子如O、P、S和N,如醚键。R也可以是被取代的,如其中基团中的一个或多个氢原子被F、Cl、Br或I所替代。每个R均可以是全氟化、部分氟化或非氟化的。A为酸阴离子或酸衍生物阴离子,例如,A可为COO⁻、SO₃⁻、SO₂⁻、SO₂NH⁻、PO₃⁻、CH₂OPO₃⁻、(CH₂O)₂PO₂⁻、C₆H₄O⁻、OSO₃⁻、O⁻(在其中R为芳基或烷基芳基的情况下) SO₂NR'、SO₂NSO₂R'和SO₂CRSO₂R',优选地为COO⁻、O⁻、C₆H₄O⁻、SO₃⁻、OSO₃⁻或SO₂NR',最优选地为COO⁻、O⁻、SO₃⁻和OSO₃⁻;R'的定义同R(上面),并且R'的特定选择

可与附接到A的R相同或不同,并且一个或多个A基团可附接到R。Q为磷(P)、硫(S)、氮(N)、砷(As)或锑(Sb),并且k为Q的价态。每个R'独立地为氢或者具有1至20个碳原子的取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或烯基基团,前提条件是,当Q为氮并且组合物中的含氟聚

合物基本上由TFE、全氟乙烯基醚和包含腈基团的全氟乙烯基醚固化部位单体的三元共聚物组成时,不是每一个R'都为H。即,当指定的三元共聚物为组合物中的唯一含氟聚合物时,基团QR'_k不为NH₄,然而NR'₄、NHR'₃、NH₂R'₂和NH₃R'均落在本发明的某些实施例的范围内。例如,当固化部位单体为含腈的部分氟化乙烯基醚时,基团QR'_k可为NH₄。

[0151] 合适的取代基的例子包括卤素(例如,氯、氟、溴、碘)、氰基、OR³和COOR³基团,其中R³选自氢或碱金属或碱土金属(其中优选H、K、Na和NH₄)、C₁至C₂₀烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯基和R(定义同上)基团。另外,任何一对所述R'基团可连接到彼此和Q原子以形成杂环。

[0152] 适用于本文所述组合物、方法和制品的其它固化剂的进一步讨论可见于美国专利7,402,630(Grootaert等人)、美国专利7,294,677(Grootaert等人)及美国专利6,890,995(Kolb等人)中。

[0153] 助剂和添加剂

[0154] 可向本文所述组合物中引入添加剂如炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料(包括二氧化硅和含氟聚合物填料(例如,PTFE和/或PFA(全氟烷氧基)填料))和含氟聚合物配混中通常采用的加工助剂,前提条件是它们对预期的使用条件具有足够的稳定性。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。特别地,可如上所述通过全氟聚醚的引入来增强低温性能。

[0155] 填料如二氧化硅和/或炭黑填料可用来平衡组合物的性质如模量、拉伸强度、伸长率、硬度、耐磨性、传导性和可加工性。合适的例子包括热解法二氧化硅,例如可以商品名“Aerosil”从德国赛公司(Degussa AG)商购获得的热解法二氧化硅,以及炭黑如名为N-991、N-990、N-908和N-907的MT炭黑(中粒子热裂炭黑);FEF N-550;和大粒度炉法炭黑。在使用炭黑时,1至70份填料每一百份含氟聚合物(phr)通常就足够了。

[0156] 还可向组合物中加入一种或多种酸受体。然而,在不希望存在可提取的金属化合物的情况下(例如对于半导体应用),应尽量减少和或完全避免无机酸受体的使用。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。这些化合物通常用来束缚在例如固化步骤过程中可能遭遇的高温下或最终用途的温度下可能生成的任何HF或其它酸。

[0157] 可固化组合物的制备

[0158] 也可将本文所述的可固化组合物与其它的可固化组合物如可过氧化物固化的含氟聚合物组合物组合。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为当与固化剂(例如,过氧化物)和优选地活性助剂组合时将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(例如,溴或碘基团)。

[0159] 本文所述的可固化组合物可通过在常规的橡胶加工设备中混合一种或多种含氟聚合物、固化剂、任何被选的一种或多种添加剂、任何另外的固化剂(如果需要的话)以及任何其它助剂(如果需要的话)来制备。可向未硫化的氟烃胶料原料中加入所需量的配混成分和其它常规助剂或成分并通过采用任何常用的橡胶混合装置如密炼机(例如,班伯里混炼机)、轧制机或任何其它便利的混合装置将它们紧密地混合或配混。通常将混合加工期间将所述混合物的温度安全地保持在所述组合物的固化温度以下。因此,温度通常不应上升到约120℃以上。在混合过程中,通常优选使组分和助剂在整个胶料中均匀分布。

[0160] 由可固化组合物制得的制品

[0161] 然后将混合物加工成型,例如通过挤出(例如,成膜、管或软管的形状)或通过模制(例如,以片材或O形环的形式)。然后可以加热成型制品,从而固化含氟聚合物组合物并形成固化的制品。

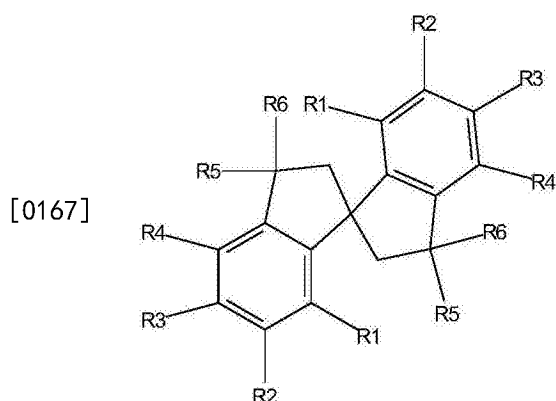
[0162] 配混的混合物的模制或加压固化常在合适的压力下在所需的时间期限内足以使该混合物固化的温度下进行。通常,在约95℃和约230℃之间、优选在约150℃和约205℃之间进行约1分钟至15小时、通常5分钟至30分钟的一段时间。通常对模具中的配混的混合物施加约700kPa至约21,000kPa的压力。所述模具可首先被涂布脱模剂,并且烘烤。

[0163] 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后固化(例如,在烘箱中)足以完成固化的时间,所述温度通常介于约150℃和约300℃之间、通常为约230℃,所述时间为约2小时至50小时或更久,一般来讲随制品横截面厚度的增加而延长。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℃,并将该温度保持约4小时或更久。一般来讲,这种后固化步骤可实现交联,并且还可将残余的挥发性物质从固化组合物中释放出来。合适的后固化周期的一个例子涉及在氮气或空气下采用若干条件阶段使模制件暴露于热。也可在氮气或空气中不采用这样的阶段化条件而在若干温度(通常介于230和300℃之间)下后固化它们。

[0164] 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。

[0165] 示例性实施例包括如下:

[0166] 实施例1、一种可固化组合物,其包含含氟弹性体和固化剂,所述含氟弹性体包含含氮固化部位单体,所述固化剂选自式I和II的固化剂,其中式I为:



[0168] 其中每个R1独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0169] 每个R2为-OH;

[0170] 每个R3独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

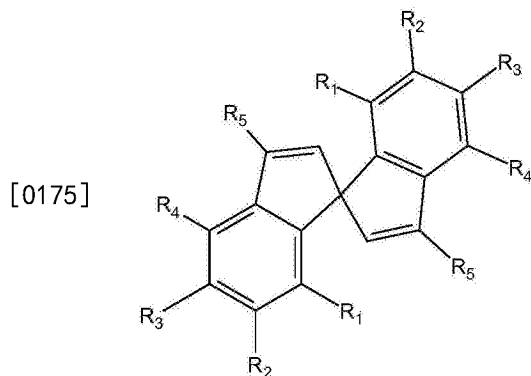
[0171] 每个R4独立地选自H,C1,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,和C5至C20

芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团;

[0172] 每个R5和R6独立地选自-H, C1至C20直链或支链的烷基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任选地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团, -OH, 和彼此一起为C=O;

[0173] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂; 并且

[0174] 式II为:



[0176] 其中每个R1独立地选自H, C1, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0177] 每个R2为-OH;

[0178] 每个R3独立地选自H, C1, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0179] 每个R4独立地选自H, C1, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, 和C5至C20芳烷基基团;

[0180] 每个R5独立地选自-H, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 和C5至C40芳烷基基团;

[0181] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

[0182] 实施例2、根据实施例1所述的可固化组合物, 其中每个R1和R4均为氢。

[0183] 实施例3、根据实施例1或2中任一项所述的可固化组合物, 其中式I的每个R5和R6均选自-H和-CH₃。

[0184] 实施例4、根据实施例1至3中任一项所述的可固化组合物, 其中式I的每个R5和R6均为-CH₃。

[0185] 实施例5、根据实施例1至4中任一项所述的可固化组合物, 其中式II的R5为苯基基团。

[0186] 实施例6、根据实施例1至5中任一项所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体是全氟化的。

[0187] 实施例7、根据实施例1至6中任一项所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体为包含四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚和含氰基的固化部位单体的共聚物。

[0188] 实施例8、根据实施例7所述的可固化组合物, 其中所述含氰基的固化部位单体为8-氰基-2-氧杂全氟-1-辛烯。

[0189] 实施例9、根据实施例1至8中任一项所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体包

含50至75摩尔%的四氟乙烯、25至45摩尔%的全氟甲基乙烯基醚和0.5至5摩尔%的固化部位单体的互聚单元。

[0190] 实施例10、根据实施例1至5中任一项所述的可固化组合物,其中所述含氟弹性体是部分氟化的。

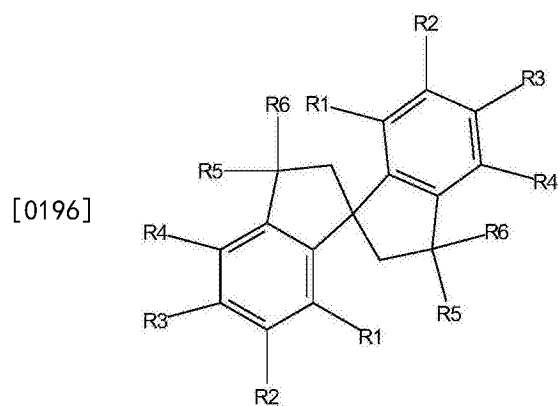
[0191] 实施例11、根据实施例10所述的可固化组合物,其中所述含氟弹性体包含20至80摩尔%的偏二氟乙烯的互聚单元。

[0192] 实施例12、根据实施例1至11中任一项所述的可固化组合物,其还包含炭黑。

[0193] 实施例13、一种方法,该方法包括使根据实施例1至12中任一项所述的可固化组合物固化。

[0194] 实施例14、一种固化制品,其由实施例13的方法制备。

[0195] 实施例15、一种用于使含氟弹性体固化的固化剂组合物,其包含固化剂,所述固化剂选自式I和II的固化剂,其中式I为:



[0197] 其中每个R1独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

[0198] 每个R2为-OH;

[0199] 每个R3独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团, 和NH₂;

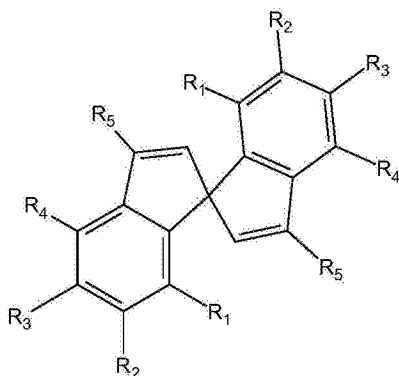
[0200] 每个R4独立地选自H, Cl, Br, I, C1至C20直链、环状或支链的烷基基团, 和C5至C20芳基基团, C5至C20烷芳基基团, C5至C20芳烷基基团;

[0201] 每个R5和R6独立地选自-H, C1至C20直链或支链的烷基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时形成螺基团的C3至C40烷基基团, C5至C40芳基基团, C5至C40烷芳基基团, 当R5和R6二者为同一环状结构的一部分时任意地形成螺基团的C5至C40芳烷基基团, -OH, 和彼此一起为C=O;

[0202] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂; 并且

[0203] 式II为:

[0204]



[0205] 其中每个R1独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0206] 每个R2为-OH;

[0207] 每个R3独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,C5至C20芳烷基基团,和NH₂;

[0208] 每个R4独立地选自H,Cl,Br,I,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C20芳基基团,C5至C20烷芳基基团,和C5至C20芳烷基基团;

[0209] 每个R5独立地选自-H,C1至C20直链、环状或支链的烷基基团,C5至C40芳基基团,C5至C40烷芳基基团,和C5至C40芳烷基基团;

[0210] 前提条件是每个环上R1和R3中的至少之一为-NH₂。

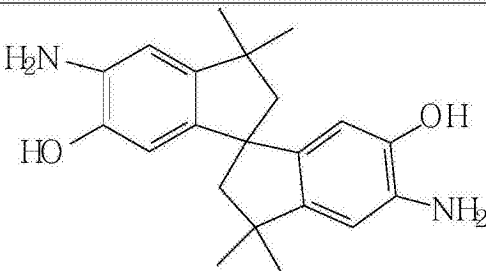
[0211] 实例

[0212] 除非另外指明,否则在实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计,并且在实例中使用的所有试剂均得自(或可得自)普通化学品供应商,例如为Sigma-Aldrich公司(Saint Louis, Missouri),或可以通过常规方法合成。

[0213] 以下实例中使用这些缩写:phr=份每一百份橡胶;g=克,min=分钟,mol=摩尔;mmol=毫摩尔,hr=小时,°C=摄氏度,mL=毫升,L=升,psi=磅每平方英寸,MPa=兆帕,FTNMR=傅立叶变换核磁共振,N-m=牛顿-米。

[0214] 材料表

[0215]

TFE	四氟乙烯
PMVE	全氟(甲基乙烯基醚)
MV5CN	$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$
PFE 131 TZ	全氟弹性体, 52.5% TFE、43.8% PMVE 和 3.7% MV5CN (重量%), 可自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St.Paul, MN) 商购获得
PFE 191 TZ	全氟弹性体, 47.8% TFE、43.8% PMVE 和 5.2% MV5CN (重量%), 可自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St.Paul, MN) 商购获得
N990	炭黑, 可自马萨诸塞州波士顿的卡博特公司 (Cabot, Boston, MA) 商购获得
螺双茛固化剂	 5,5'-二氨基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇
BPA	4,4'-异亚丙基二酚 (双酚 A), 可自西格玛奥德里奇 (Sigma Aldrich) 商购获得

[0216] 固化流变学

[0217] 使用未固化的配混样品采用密苏里州圣路易斯的孟山都公司 (Monsanto Company, Saint Louis, Missouri) 以商品名 Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) 2000 型出售的流变仪根据 ASTM D5289-93a 在 177°C (无预热)、30 分钟实耗时间和 0.5 度弧度下进行固化流变学测试。测量未达到平台期或最大扭矩 (M_H) 时在指定的时间段内获得的最小扭矩 (M_L) 和最大扭矩。还测量扭矩增至比 M_L 高 2 个单位的时间 (t_{s2})、扭矩达到等于 $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ 的值的的时间 (t'_{50})、扭矩达到 $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ 的时间 (t'_{90}) 以及 M_H 时的 $\tan\delta$ 。结果报告于表 1 中。

[0218] 0 形环模制和压缩永久变形

[0219] 模制横截面厚度为 0.139 英寸 (3.5mm) 的 0 形环 (在 177°C 下固化 12 分钟), 然后按下面的渐变上升程序在氮气中后固化: 用时 1 小时从室温至 150°C, 在 150°C 下保持 3 小时, 用时

2小时从150℃至300℃,在300℃下保持8小时,用时2小时从300℃至室温。

[0220] 按ASTM395-89方法B使O形环经受压缩永久变形测试,初始挠度25%。

[0221] 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇的制备

[0222] 在5.0L圆底烧瓶中熔化1000.69g(4.38摩尔)4,4'-异亚丙基二酚(BPA)。在所有BPA都熔化后,缓慢加入50.51g(0.526摩尔)甲磺酸。保持反应混合物的温度于135-150℃之间,在氮气氛下搅拌反应混合物3小时。3小时后,趁热将熔化的反应混合物倒入2.0L去离子水中。形成棕色沉淀物。通过真空过滤分离所得沉淀物并用1.5L去离子水洗涤。然后将分离的固体放回5.0L圆底烧瓶中并加入1.5L二氯甲烷(CH₂Cl₂)。在CH₂Cl₂中于回流下搅拌固体一小时。让烧瓶冷却至室温,然后置于冰箱(0℃)中过夜。通过真空过滤分离固体并用最小量(500mL)的冷CH₂Cl₂洗涤。将固体置于4.0L锥形瓶中并溶解在900mL甲醇中。向该溶液中加入190mL CH₂Cl₂。溶液保持澄清。搅拌溶液并分多份加入1.1L去离子水。形成白色沉淀物。将混合物置于冰箱(0℃)中过夜。通过真空过滤分离固体并用最小量(300mL)的冷CH₂Cl₂洗涤。再次重复甲醇/CH₂Cl₂/H₂O沉淀。将来自第二沉淀的固体在真空烘箱中于85℃下干燥过夜,产生214.77g(48%)3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇。¹H NMR(500MHz,丙酮-d₆) δ7.85(s,2H),7.02(d,J=8.1Hz,2H),6.68(dd,J=8.1,2.4Hz,2H),6.19(d,J=2.4Hz,2H),2.32(d,J=13.0Hz,2H),2.19(d,J=13.0Hz,2H),1.35(s,6H),1.29(s,6H)。

[0223] 3,3,3',3'-四甲基-5,5'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇和3,3,3',3'-四甲基-5,7'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇的制备

[0224] 将3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇(30.0g,97.4mmol)在800mL CH₂Cl₂中的悬浮液于冰浴中冷却。然后逐滴加入硝酸(70%,12.4mL,196mmol),同时保持反应混合物的温度于10℃之下。将反应混合物搅拌过夜并让其升温至环境温度。然后使反应混合物通过SiO₂(7×10cm)柱,用另外的CH₂Cl₂洗脱。然后浓缩滤液至约200mL,用80g SiO₂处理,并浓缩至干。将此SiO₂上吸附的材料施加到SiO₂(500g)柱并用甲苯/己烷的1:1混合物洗脱。浓缩3,3,3',3'-四甲基-5,5'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇的纯馏分,得到13.6g黄色固体。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ10.60(s,2H),7.91(s,2H),6.53(s,2H),2.42(d,J=13.3Hz,2H),2.29(d,J=13.3Hz,2H),1.44(s,6H),1.37(s,6H)。用甲苯、然后CH₂Cl₂进一步洗脱,得到3,3,3',3'-四甲基-5,5'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇和3,3,3',3'-四甲基-5,7'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇的另外7.3g混合物。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ10.65(s,1H),10.55(s,1H),7.88(s,1H),7.42(d,J=8.6Hz,1H),7.22(d,J=8.6Hz,1H),6.39(s,1H),2.66(d,J=13.0Hz,1H),2.46(d,J=13.0Hz,1H),2.32(d,J=12.9Hz,1H),2.18(d,J=13.0Hz,1H),1.52(s,3H),1.41(s,3H),1.37(s,3H),1.36(s,3H)。

[0225] 5,5'-二氨基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇的制备

[0226] 将3,3,3',3'-四甲基-5,5'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇(9.5g)悬浮在150mL乙酸乙酯中并将混合物置于压力瓶中。加入催化剂(5%Pt/C,200mg)并将混合物在0.28MPa(40PSI)的H₂下振摇过夜。用氮气吹扫反应混合物并通过硅藻土垫过滤,用甲醇/CH₂Cl₂的混合物洗脱。浓缩滤液,得到7.5g3,3,3',3'-四甲基-5,5'-二氨基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇(螺双茛),呈灰色粉末。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ6.55(s,2H),6.13(s,2H),2.21(d,J=12.8Hz,2H),2.07(d,J=12.8Hz,2H),1.30(s,6H),1.24(s,6H)。

[0227] 实例1

[0228] 将100phr PFE131TZ、30phr N990和2phr如上制得的螺双茛固化剂在双辊磨上配混。模制O形环,固化,根据

[0229] “O形环模制和压缩永久变形”测试并在表1中记录压缩永久变形。

[0230] 实例2

[0231] 将100phr PFE191TZ、30phr N990和2phr螺双茛固化剂在双辊磨上配混。模制O形环,固化,根据

[0232] “O形环模制和压缩永久变形”测试并在表1中记录压缩永久变形。

[0233] 实例3

[0234] 与实例1相同,不同的是使用的螺茛为异构体的混合物。将二硝基衍生物3,3,3',3'-四甲基-5,5'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇与3,3',3'-四甲基-5,7'-二硝基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇的混合物悬浮在150mL乙酸乙酯中并根据“5,5'-二氨基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇的制备”还原,但所得产物为5,5'和5,7'二氨基化合物的混合物。

[0235] 表1

材料	实例 1	实例 2	实例 3
PFE 131 TZ	100	0	100
PFE 191 TZ	0	100	0
N990	20	20	20
螺双茛	2	2	2
MDR (12min, 177°C)			
M _L , in-lb (N-m)	0.85	1.82	0.71
[0236] M _H , in-lb (N-m)	15.18	22.29	13.33
t _{s2} , min	2.96	1.51	3.75
t'50, min	5.88	5.19	6.60
t'90, min	8.69	9.93	9.11
Tanδ, M _H	0.06	0.02	0.08
压缩永久变形% (72hr, 270°C)	32.3	6.9	33.1
压缩永久变形% (72hr, 300°C)	57.6	NT	61.6

[0237] NT=未测试