

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480041169.6

[51] Int. Cl.

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 6/22 (2006.01)

C08F 14/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100471877C

[22] 申请日 2004.12.29

[21] 申请号 200480041169.6

[30] 优先权

[32] 2003.12.30 [33] US [31] 60/533,462

[86] 国际申请 PCT/US2004/043916 2004.12.29

[87] 国际公布 WO2005/066218 英 2005.7.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.31

[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 居伊·范戈尔 阿兰·维赫斯楚埃赫
沃尔那·M·A·格鲁塔特

[56] 参考文献

CN1361751A 2002.5.28

EP1276779A 2003.1.22

CN1219946A 1999.6.16

EP1347012A2 2002.5.28

审查员 赵昌盛

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

含氟聚合物的凝聚方法及组合物

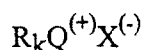
[57] 摘要

本发明提供了一种生产全卤化弹性体的方法，该方法包括采用镧类化合物来凝聚含有聚合物胶粒的胶乳的步骤，所述聚合物胶粒基本上由一种或多种全卤化共聚单体和至少一种硫化点单体的共聚单元构成，其中所述的凝聚步骤基本上在没有金属离子和金属盐的条件下进行。本发明还提供了一种弹性体组合物，该弹性体组合物包含可硫化的全卤化弹性体，所述弹性体含有衍生自含氮硫化点单体的共聚单元，并且所述弹性体是采用镧类化合物凝聚的，其中所述的弹性体不用再添加其它组分就能进行硫化，并且其中所述的组合物基本上不含金属离子和金属盐。本发明还提供了含氟聚合物制品以及制备含氟聚合物组合物及其制品的方法。

1. 一种生产全卤化聚合物的方法，该方法包括采用**鎏**类化合物作为凝聚剂来使含有聚合物胶粒的胶乳凝聚的步骤，所述聚合物胶粒基本由一种或多种全卤化共聚单体和至少一种硫化点单体的共聚单元构成，其中所述的至少一种硫化点单体包括含氮硫化点单体并且所述聚合物不用再添加其它组分就能进行硫化，其中所述的凝聚步骤基本在没有金属离子或金属盐的条件下进行。

2. 权利要求 1 所述的方法，该方法还包括以下步骤：洗涤所述聚合物。

3. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的**鎏**类化合物由下式表示：



其中每一个 R 均独立地为氢，或者为取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、芳基、芳烷基或链烯基；Q 是 N、P、S、As、Sb；k 是比 Q 的化合价大 1 的值；X 是 OH、Br、Cl、HCOO、R'COO 或 OR'，其中 R' 是 C₁-C₁₀ 烷基，该烷基可以是氟化或非氟化的。

4. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的**鎏**类化合物选自铵类、**镩**类和铊类。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的**鎏**类化合物选自氢氧化四烷基**鎏**、醇化四烷基**鎏**、羧酸四烷基**鎏**和氢氧化四丁基**镩**，其中所述的四烷基**鎏**中的每一个烷基均独立地为 C₁-C₁₀ 烷基。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的胶乳是用氟化乳化剂和引发剂通过使一种或多种全氟化共聚单体与所述的至少一种硫化点单体聚合而制备的。

7. 权利要求 6 所述的方法，其中所述的聚合过程在水性介质中进行。

8. 权利要求 1 所述的方法，其中所述含氮硫化点单体选自含腈硫化点单体。

9. 权利要求 1 所述的方法，该方法还包括以下步骤：干燥所述聚合物，并使所述聚合物成形。

10. 权利要求 9 所述的方法，该方法还包括将硫化剂与所述全卤化聚合物混合的步骤。

11. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的全卤化聚合物包含低于约十亿分之 10,000 份的金属离子和金属盐。

12. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的全卤化聚合物包含低于约十亿分之 1000 份的金属离子和金属盐。

13. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的硫化点单体是选自以下的化合物： $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ ，其中 $L=2-12$ ， $q=0-4$ ， $r=1-2$ ， $y=0-6$ ， $t=1-4$ ， $u=2-6$ ；以及全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)。

14. 一种制备含氟聚合物的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 提供组合物，该组合物包含可硫化的全卤化弹性体，该弹性体含有衍生自含氮硫化点单体的共聚单元，并且该弹性体是用腈类化合物凝聚的，其中所述弹性体不用再添加其它组分就能进行硫化，并且其中所述的组合物基本不含金属离子和金属盐；和

(b) 硫化所述组合物。

15. 权利要求 14 所述的方法，该方法还包括在硫化步骤前将硫化剂混入所述组合物中的步骤。

16. 权利要求 1 所述的方法，其中所述胶乳在基本没有氟化乳化剂的体系中制备。

17. 权利要求 2 所述的方法，该方法还包括干燥所述聚合物。

18. 权利要求 6 所述的方法，其中所述的引发剂包括过硫酸铵。

19. 权利要求 9 所述的方法，该方法还包括硫化所述经干燥、成形的聚合物。

20. 权利要求 19 所述的方法，其中通过成形步骤形成片材、软管、垫片或 O 形圈。

21. 权利要求 10 所述的方法，其中所述的硫化剂选自脘盐、过氧化物、铵盐、生成氨的化合物、被取代的三嗪衍生物、未取代的三嗪衍生物、过氧化物、双氨基苯酚、双酰氨基脲和有机锡化合物。

22. 权利要求 14 所述的方法，该方法还包括在硫化步骤前使所述组合物成形。

23. 权利要求 15 所述的方法，其中所述的硫化剂选自一种或多种脘盐、过氧化物、铵盐、生成氨的化合物、被取代的三嗪衍生物、未取代的三嗪衍生物、过氧化物、双氨基苯酚、双酰氨基脲和有机锡化合物。

含氟聚合物的凝聚方法及组合物

技术领域

本发明涉及含氟聚合物的凝聚和凝聚后的组合物。

背景技术

可以采用水性乳液聚合来制备部分氟化共聚物的可固化组合物的水性胶乳。人们已经描述了这样的方法：通过首先加入多羟基化合物的盐或季盐化合物的混合物（该混合物中含有多羟基化合物以及含氮或含磷的硫化组分），然后加入酸进行凝聚，来使 1,1-二氟乙烯和至少一种氟化烯烃的弹性共聚物从水性胶乳中凝聚和分离（或分开）。

通过酸洗操作从氟塑料中除去金属离子是已知的方法，然而，这类酸洗过程采用的溶液可能会与含氟弹性体的硫化点反应、并且/或者可能会限制这些硫化点的效力、或者可能会破坏这些硫化点的作用。一般而言，金属离子是含氟聚合物中存在的不利杂质之一。在半导体工业中，这类金属离子特别不利。

发明概述

本发明人已经找到了提供基本不含金属盐和金属离子的全氟弹性体的解决方法。概括而言，本发明提供了生产全卤化弹性体的方法，该方法包括：采用磷类化合物作为凝聚剂，使含有聚合物胶粒的胶乳凝聚，所述聚合物胶粒基本上由一种或多种全卤化共聚单体的共聚单元和至少一种硫化点单体的共聚单元构成，其中，所述的凝聚过程基本上在没有金属离子和金属盐的条件下进行。

另一方面，本发明提供了生产全卤化弹性体（例如全氟弹性体）的方法，该方法包括：提供聚合物胶乳，该聚合物胶乳具有一种或多种全卤化（或全氟化）共聚单体的共聚单元以及至少一种硫化点单体的共聚单元；采用磷类化合物凝聚所述胶乳，其中，所述的凝聚过程基本上在

没有金属离子和金属盐的条件下进行；洗涤凝聚后的胶乳；以及可任选地对凝聚后的胶乳进行干燥。一方面，所述胶乳可通过在含有氟化乳化剂和引发剂的水性介质中，使一种或多种全卤化（或全氟化）共聚单体与至少一种硫化点单体共聚而成。

另一方面，本发明提供了含有可硫化的全卤化聚合物（例如全氟聚合物）的弹性体组合物，该聚合物含有衍生自含氮或含腈的硫化点单体的共聚单元，其中，所述聚合物是用金属类化合物进行凝聚的，并且所述聚合物不用再添加其它组分就能进行硫化；其中，所述组合物基本上不含金属离子和金属盐。

另一方面，本发明提供了制备含氟聚合物的组合物的方法，该方法包括：提供可硫化的全卤化聚合物（例如全氟聚合物），该聚合物含有衍生自硫化点单体的共聚单元，其中，所述聚合物是用金属类化合物进行凝聚的；使所述聚合物硫化（可任选的是，不添加其它组分而使所述聚合物硫化），其中，所述组合物基本上不含金属离子和金属盐；通过例如加热使所述组合物硫化；以及可任选地对硫化后的组合物进行后硫化和/或热老化。

本发明一方面的优点在于提供了这样的凝聚方法，该凝聚方法引入最少量的金属离子或不引入金属离子。本发明另一方面的优点在于提供了这样的可硫化的含氟聚合物组合物，该含氟聚合物组合物基本不含金属离子并且基本不含金属盐。本发明另一方面的优点在于提供了可自硫化的含氟聚合物的组合物。另外，与已知的含氟聚合物体系相比而言，本发明的含氟聚合物总体上具有得到改善的硫化速度和更优的焦烧安全性。

通过以下对本发明进行的详细说明和所附的权利要求，本发明的其它特征和优点将会变得明显。以上公开的原理概述不是为了说明本发明公开的每一个示例性实施方案或每一种实施方式。以下的发明详述是为了更具体地举例说明采用了本文公开的原理的某些优选实施方案。

发明详述

对于本发明而言,可以采用有效量的**镧**类化合物来凝聚全氟聚合物组合物,从而引入最少量的或不引入现有方法中常用的金属离子和金属盐。因此,本发明的一方面是提供生产全氟聚合物的方法,该方法包括:在含有氟化乳化剂和引发剂的水性介质中,使一种或多种全氟化共聚单体与至少一种硫化点单体(如含氮硫化点单体)共聚,以形成胶乳。然后通过使用有效量的有机**镧**类化合物使该胶乳凝聚,以形成凝聚的胶乳。该凝聚操作是使用最少量的金属离子和金属盐来实现的。对于本发明而言,避免引入任何金属离子和金属盐通常是优选的。凝聚之后,把已凝聚的胶乳洗涤一次或多次,并且可按需对洗涤后的胶乳进行干燥。洗涤操作除去了由聚合过程产生的阴离子。在另一个实施方案中,可如上所述制备胶乳,不同之处在于胶乳是通过基本不含氟化乳化剂的体系制备的。即,胶乳是在氟化乳化剂低于约 0.5 重量%(更优选低于约 0.1 重量%,或者有时候更优选低于约 0.5 重量%)的体系中制备的。该体系甚至可以具有更少的氟化乳化剂,例如氟化乳化剂用量低于约 0.1 重量%、低于约 0.001 重量%、或者甚至为零。

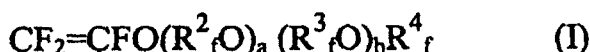
有机**镧**类化合物的有效量通常是指使全氟聚合物在所需工艺条件下凝聚的**镧**的用量。例如,虽然用量较少可以凝聚,但是耗时较长,因而使效率较低;虽然用量较大也可以凝聚,但是增加了不必要的费用,或者可能产生不用附加材料就会硫化、并且焦烧特征加剧的全氟聚合物。一般而言,有效量为至少 1-2 毫摩尔/100g 干态聚合物(mmhr),更优选为至少约 3.5mmhr,或者甚至为至少约 8.5mmhr。在其它方面,有效量优选为至少约 4mmhr 到约 6mmhr。在其它方面,有效量优选为低于约 20mmhr,更优选为低于约 10mmhr。

本发明的组合物包括含有衍生自硫化点单体的共聚单元的可硫化的全氟聚合物。所述组合物基本不含金属离子和金属盐。另一方面,本发明的组合物包括含有衍生自含氮硫化点单体(例如含腈硫化点单体)的共聚单元的可自硫化的全氟聚合物。在这个方面,所述全氟聚合物可以与附加材料(可任选地包括硫化剂)组合,但是所述的全氟聚合物不加硫化剂也可硫化。

在本发明中,合适的含氟聚合物包括衍生自硫化点单体和(优选为)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包括全卤代烯烃(例如四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP))、三氟氯乙烯(CTFE)和全氟链烯基醚(例如,全氟(烷基乙烯基)醚和全氟(烷氧基乙烯基)醚)。

所述的全卤化的含氟聚合物优选为被全氟化的,并且通常含有至少约 50 摩尔%(mol%)的衍生自 TFE、CTFE 或其组合(并且可任选地包括 HFP)的共聚单元。所述全氟聚合物的共聚单元的剩余部分(10-50 摩尔%)包含一种或多种全氟(乙烯基醚)和一种硫化点单体(如下文所述)。硫化点单体占所述聚合物的约 0.1 摩尔%到约 5 摩尔%(更优选为约 0.3 摩尔%到约 2 摩尔%)。

合适的全氟化乙烯基醚包括由下述化学式表示的化合物:



其中 R^2_{f} 和 R^3_{f} 是相同或不同的、含有 1-6 个碳原子的直链或支链的全氟亚烷基; a 和 b 独立地为 0 或 1-10 的整数; R^4_{f} 是含有 1-6 个碳原子的全氟烷基。一类优选的全氟(烷基乙烯基)醚包括由下述化学式表示的成分:



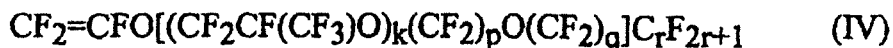
其中 X 是 F 或 CF_3 ; d 是 0-5; R^4_{f} 是含有 1-6 个碳原子的全氟烷基。参照上述化学式(I)或化学式(II),更优选的全氟(烷基乙烯基)醚是其中 d 为 0 或 1, 并且 R^2_{f} 、 R^3_{f} 和 R^4_{f} 中的每一个均含有 1-3 个碳原子的那些全氟(烷基乙烯基)醚。这类全氟化醚的例子包括全氟(甲基乙烯基)醚、全氟(乙基乙烯基)醚和全氟(丙基乙烯基)醚。

其它可用的全氟化单体包括由下述化学式表示的化合物:



其中 R^4_{f} 是含有 1-6 个碳原子的全氟烷基, e 是 1-5, g 是 0-5, h 是 0-5, Z 是 F 或 CF_3 。这类化合物中的优选者是其中 R^4_{f} 是 C_3F_7 , e 是 1 或 2, g 是 0 或 1, 并且 h 是 1 的那些化合物。本发明中另外可用的全氟(烷

基乙烯基)醚单体包括由下述化学式表示的化合物:



其中 k 是 0-10, p 是 1-6, q 是 0-3, 和 r 是 1-5。该类化合物的优选者包括其中 k 是 0 或 1, p 是 1-5, q 是 0 或 1, 并且 r 是 1 的化合物。

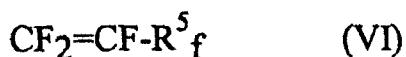
可用的全氟(烷氧基乙烯基)醚包括由下述化学式表示的化合物:



其中 t 是 1-3, u 是 0-1, w 是 0-3, x 是 1-5, x 优选为 1。可用的全氟(烷氧基乙烯基)醚的具体代表性例子包括 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

也可以采用全氟(烷基乙烯基)醚和全氟(烷氧基乙烯基)醚的组合。

本发明可用的全氟烯烃包括由下述化学式表示的化合物:



其中 R_f^5 是氟或含有 1-8 个碳原子 (优选含有 1-3 个碳原子) 的全氟烷基。

可用的含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的。在该共聚物中, 共聚的全氟化醚单元占该聚合物中所存在的单体单元总量的约 10 摩尔%到约 50 摩尔% (更优选为 15 摩尔%到 35 摩尔%)。所述全氟聚合物优选包括约 0.1 摩尔%到约 5 摩尔%的硫化点单体。

可以通过例如将一种胶乳与另一种混合或者将粉料或粒料混合, 从而把一种或多种其它含氟聚合物混入到上述含氟聚合物中。另外, 可以将一种或多种其它含氟聚合物 (所述的其它含氟聚合物可能包含一种或多种共聚物) 与具有衍生自含氮硫化点单体的共聚单元的含氟聚合物 (所述的含氟聚合物可能包含共聚物) 混合。可用于混合物和/或共聚物中的这类其它含氟聚合物包括现有技术中已知的那些, 其中包括含有上述共聚单元以及部分氟化 (或非氟化) 的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(烷

基乙烯基)醚)是可用的。所述的其它含氟聚合物可以是全氟弹性体或者不是全氟弹性体,并且其可以不含衍生自硫化点单体的共聚单元和/或可以包括与所选硫化剂体系相适应的反应点。例如,可以将两种不同的含氟聚合物混合起来以提供本发明所用的含氟聚合物,其中每一种所述的含氟聚合物都具有衍生自硫化点单体(例如其中可以含有腈基的含氮硫化点单体)的共聚单元。

可以将另一种含氟聚合物和合适的硫化剂(例如下文所述的硫化剂)一起引入本发明的含氟聚合物中,以提供选定的性能。例如,可以引入适合用过氧化物硫化的含氟聚合物和过氧化物硫化剂来提高化学稳定性。这种混合物可以用于平衡最终所得混合物的热稳定性和化学稳定性,还可以产生经济效益。还可以采用其它硫化剂来硫化具有含氮硫化点单体的含氟聚合物的混合物,在引入硫化剂的同时不必引入不具有含氮硫化点单体的含氟聚合物。

含有硫化点单体的全氟聚合物优选为在总的组合物中占有足够高的比例,以提供比对比性含氟聚合物(不含本发明所述的组合物)更高的热稳定性。在本发明所述的组合物中,含有硫化点单体的全氟聚合物的量通常占含氟聚合物总量的至少 25 重量%(wt%),更优选为至少 50 重量%。

采用已知的工艺路线制备本发明所述的全氟聚合物,但也有些不同之处。例如,可以以水性乳液聚合的方式、或者以溶液聚合(在有机溶剂中进行)的方式,通过单体的自由基聚合来实施聚合过程。当需要含氟聚合物的混合物时,优选的混合工艺路线为:以所选比例混合含氟聚合物的胶乳,然后进行凝聚和干燥。对于本发明而言,将凝聚操作调整为本文所述的方式。

端基的性质和数量不是使本发明所述的含氟弹性体成功硫化的关键因素。例如,所述聚合物可能含有过硫酸铵(APS)/亚硫酸盐引发剂体系产生的 $\text{SO}_3^{(-)}$ 端基,或者所述聚合物可能含有 APS 引发剂体系产生的 $\text{COO}^{(-)}$ 端基,或者所述含氟弹性体可能含有“中性”端基,例如,采用含氟亚磺酸盐(fluorosulfinate)或有机过氧化物引发剂体系产生的那些端基。任何一种链转移剂都可以显著地降低端基的数

量。

硫化点成分或硫化点单体,使得人们可以硫化本发明所述的全氟聚合物。在一个实施方案中,至少一种含氟聚合物的至少一种硫化点成分具有含氮基团。可用于本发明所述的硫化点单体的含氮基团的例子包括腈基、亚胺酸酯基、脒基、酰胺基、酰亚胺基和氧化胺基。可用的含氮硫化点单体包括含腈的氟化烯烃和含腈的氟化乙烯基醚,例如 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, 其中,在上述这些化学式中, $L=2-12$; $q=0-4$; $r=1-2$; $y=0-6$; $t=1-4$; $u=2-6$ 。这类硫化点单体的代表性例子包括 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 和全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)。

本发明中可用的另一种合适的硫化点成分是含有卤素(能够参与过氧化物硫化反应)的含氟聚合物或氟化单体材料。这类卤素可在沿着含氟聚合物链的位置上和/或末端位置上。所述卤素通常是溴或碘。优选通过共聚在沿着含氟聚合物链的位置上引入卤素。在该路线中,前文所提到的含氟聚合物组分的选择是与合适的氟化硫化点单体结合在一起的。例如,该单体可选自通式 $\text{Z-R}_f\text{-O}_x\text{-CF=CF}_2$, 其中 Z 是 Br 或 I ; R_f 是取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的氟化亚烷基,其可以是全氟化的,并且可以含有一个或多个醚氧原子; x 是 0 或 1。溴氟化烯烃或碘氟化烯烃的例子包括:二氟溴乙烯、三氟溴乙烯、三氟碘乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1 等等;以及溴氟化乙烯基醚或碘氟化乙烯基醚,例如 $\text{BrCF}_2\text{OCF=CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF=CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF=CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{OCF=CF}_2$ 等等。也可以采用非氟化的溴烯烃或碘烯烃,例如,乙烯基溴和 4-溴-1-丁烯。

位于所述含氟聚合物侧链上的硫化点成分的量通常为约 0.05 摩尔%到约 5 摩尔%(更优选为 0.1 摩尔%到 2 摩尔%)。

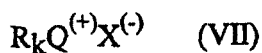
硫化点成分也可以出现在含氟聚合物链的末端位置。可以采用链转移剂或引发剂在末端位置引入卤素。一般而言,合适的链转移剂是在聚合物制备过程中被引入到反应介质中的,或者是衍生自合适的引

发剂。

可用的链转移剂的例子包括由化学式 R_fZ_x 所示的化合物，其中 R_f 是取代或未取代的 C_1 - C_{12} 氟化烷基自由基（可能是被全氟化的）， 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 ， $Br(CF_2)_2Br$ ， $Br(CF_2)_4Br$ ， $CF_2(Cl)Br$ ， $CF_3CF(Br)CF_2Br$ 等等。

本发明所述的全氟聚合物组合物（至少部分）采用有机磷类组合物进行凝聚。可用的磷类化合物包括以前被称为可用于含氟弹性体组合物的催化剂或硫化剂的那些。对于本发明而言，在凝聚操作中引入这种磷类化合物，然而当采用含氮硫化点时，磷类化合物不会使材料硫化，材料是自硫化的。本发明的优点在于，凝聚操作不必采用金属盐和金属离子。这样还使得制备高纯度并且几乎没有金属盐或金属离子的全氟聚合物成为可能。当然，如果不引入金属，通常就不必采用金属提取方法。

在一个实施方案中，本发明可用的磷类化合物包括具有下述通式的化合物：



在化学式 VII 中， Q 是磷（P）、硫（S）、氮（N）、砷（As）或锑（Sb）， k 是比 Q 的化合价大 1 的值。各个 R 分别独立地为含有 1-20 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或链烯基。另外， R 可以是取代或未取代的，氟化或未氟化的。

化学式 VII 中的阴离子是 OH^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 $HCOO^-$ 、 $R'COO^-$ 或 OR' ，其 R' 是 C_1 - C_{10} 烷基。烷基可以是取代或未取代的、氟化或未氟化的。在一个实施方案中，优选的阴离子是氢氧根、羧酸根和醇盐离子。

优选的磷类包括：其中 R 选自烷基、苄基和苯基的那些。所述磷类成分可购买得到或者可通过任何已知方法制备。

现有技术已知，有机磷类化合物是路易斯碱（例如磷、胺和硫化物）的共轭酸，可通过使路易斯碱与合适的烷基化试剂（例如烷基卤或酰卤）反应而形成，烷基化试剂导致路易斯碱的给电子原子的化合价升高并且在有机磷类化合物中产生正电荷。本发明优选的有机磷类

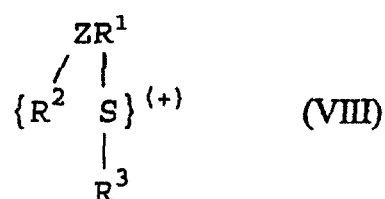
化合物含有至少一个与有机部分键合的杂原子，即诸如 P、S 或 N 之类的非碳原子。

广义而言，一类特别适用于本发明的有机磷类化合物含有相对正价和相对负价的离子，其中，磷、硫或氮通常构成正离子的中心原子，而负离子是烷基酸或环烷基酸的阴离子，该阴离子可以是非氟化、部分氟化（即至少一个氢原子被氟取代，条件是还剩下至少一个氢原子）或全氟化的。

合适的含磷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。氢氧化四烷基磷和醇化四烷基磷是优选的。

本发明中可用的硫化合物具有至少一个硫原子，该硫原子与阴离子以离子键连接，并通过碳-硫共价键与三个有机部分(R')以共价键连接。上述这些有机部分可以是相同或不同的。所述的硫化合物可以具有一个以上的相对正价的硫原子，如 $[(C_6H_5)_2S^+(CH_2)_4S^+(C_6H_5)_2]2Cl^-$ ，并且碳-硫共价键中的两个可位于二价有机部分的碳原子之间，即，所述硫原子可以是环状结构中的杂原子。

本发明中可用的一类硫化合物是由下式表示的盐：



其中，每一个 R 可以是相同或不同的，条件是该基团中的至少一个是芳族的，该基团可以选自 C₄-C₂₀ 芳族自由基（例如取代和未取代的苯基、噻吩基和呋喃基）和 C₁-C₂₀ 烷基自由基。所述烷基自由基包括取代的烷基自由基（例如，被卤素、羟基、烷氧基、芳基等取代基取代的烷基自由基）。Z 选自：氧；硫；>S=O；>C=O；-SO₂-；-NR"-，其中 R"为芳基或酰基（例如乙酰基、苯甲酰基等）；碳-碳键；和 -CR⁴R⁵-，其中 R⁴和 R⁵选自氢、C₁-C₄ 烷基自由基和 C₂-C₄ 链烯基自

由基。优选的是，所述硫化物含有至少一个芳基。

当 Q 是氮时，优选的正离子具有通式 $[NR'_4]^+$ 或 $[HNR_3]^+$ ，其中 R 与上文所述的化学式 VII 中的相同。可用作前体化合物的有机季磷类的代表物包括苯基三甲基铵、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-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-正离子，苄基三(二甲氨基)磷和双(苄基二苯基磷)亚胺正离子。这些铵可以是氢氧化物、氯化物、溴化物、醇盐、酚盐等。在这些正离子化合物中，四丁基铵和四苯基铵是优选的。

当 Q 是 As 或 Sb 时，优选的正离子包括氯化四苯基锑和氯化四苯基铋。

总之，对于所述催化剂的正离子，四烷基磷化合物是更优选的。

本发明也可以使用有机磷类化合物的混合物。上述前体通常是市售可得的（例如，可购自位于美国威斯康星州密尔沃基市的 Aldrich Chemicals 公司），或者可以通过已知方法制备。

在一些实施方案中，本发明的全氟聚合物是自硫化的，因此不必再加入其它硫化剂，并且所述全氟聚合物可以通过加热而硫化。在一些实施方案中，所述全氟聚合物可以自硫化，然而加入硫化剂以实现不同的硫化特性和/或实现硫化后弹性体在性能上的变化。

本发明可用于制备含氟聚合物组合物，例如含氟弹性体组合物和全氟弹性体组合物。本发明的含氟聚合物组合物基本不含金属盐和金属离子。这种材料尤其可以在高纯度含氟聚合物应用（例如半导体领域，其中认为金属离子是不利的）中使用。

本发明的目的和优点通过下述实施例来进一步说明，这些实施例中引用的具体材料及其用量，以及其它条件和细节，不应构成对本发明的过度限制。

实施例

除非另有说明，所示结果都是采用下述试验方法得到的。试验结果显示在下文的表格中。

试验方法

硫化流变性：按照 ASTM D5289-93a，采用孟山都公司的振荡模具流变仪（Monsanto Moving Die Rheometer）(MDR)2000 型，对混炼后的未硫化样品进行测试，测试条件为：177℃、样品不预热、测试时间为 30 分钟（除非注明是 12 分钟）、0.5°弧度。测出最小扭矩（ M_L ）和最大扭矩（ M_H ）（即，在没有达到平台期或最大扭矩时、在指定时间段内所达到的最大扭矩）。还测出扭矩在 M_L 之上增加两个单位所用的时间（“Ts2”）、扭矩达到 $M_L+0.5(M_H-M_L)$ 所用的时间（“Tc50”）以及扭矩达到 $M_L+0.9(M_H-M_L)$ 所用的时间（“Tc90”）。

加压硫化：除非另有说明，在 177℃、约 6.9 兆帕斯卡（MPa）的压力下压制 15 分钟，制成用于测定物理性能的、尺寸为 150×150×2.0mm 的片状样品。

后硫化：将加压硫化后的片状样品在空气中加热（250℃加热 16h）。测试之前，先把样品恢复至环境温度。

物理性能：采用 ASTM D 型冲模从加压硫化的或后硫化的片状样品上切取样品，采用 ASTM D 412-92 对切取的样品的断裂拉伸强度、断裂伸长率和 100%伸长率时的模量进行测定。测试结果的单位是 MPa。

硬度：采用 ASTM D 2240-85 方法 A，用 A-2 型肖氏硬度计测量样品的硬度。测试结果的单位以肖氏硬度 A 标尺上的点表示。

压缩永久变形：采用 ASTM D395-89 方法 B 测试 O 形圈样品。O 形圈的横截面厚度为 0.139 英寸（3.5mm）。测试结果以初始挠度的百分比表示。

材料

除非另有说明，所有的材料均可购自位于美国威斯康星州密尔沃基市的 Aldrich Chemicals 公司。

实施例 1-7

把 15 克、浓度为 40%的氢氧化四丁基磷的水溶液（TBPOH 40%）加到 500mL 的去离子（DI）水中。边搅拌边向该混合物中滴加 600

克胶乳（下文称为“胶乳 A”），该胶乳是通过水性乳液聚合而成的，含有 30 重量%的共聚物，该共聚物是由 65.4 摩尔%的四氟乙烯、33.3 摩尔%的全氟甲基乙烯基醚和 1.3 摩尔%的 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 形成的。用 30mL 的 DI 水洗涤所用玻璃容器。用粗平布过滤所得混合物，挤压所得胶粒以除去过量的水。将胶粒这样洗涤 4 遍：将其加到 1600mL 温 DI 水（50-55℃）中，搅拌约 10 分钟，然后通过粗平布过滤。将所得凝固胶乳置于烘箱中在 105℃下干燥 6h，然后操作 MDR 流变记录仪，在 177℃（12 分钟）、160℃（30 分钟）和 140℃（60 分钟）条件下进行测试以评价硫化性能。实施例 2-7 以与实施例 1 相同的方式进行，但是如下表所示，TBPOH 的用量发生了改变。所有的样品干燥后都为灰白色。

表 1. 凝聚和洗涤

实施例	1	2	3	4	5	6	7
TBPOH (g)	15	10	8	6	5	4	2
毫摩尔	21.75	14.5	11.6	8.7	7.2	5.8	2.9
在凝聚和洗涤后洗涤水的 pH							
凝聚后	3.9	3.4	3.0	2.8	2.7	2.3	2.2
第一遍洗涤后	4.6	4.0	3.5	3.3	3.4	3.3	3.2
第二遍洗涤后	4.8	4.2	4.0	3.9	4.0	4.0	4.6
第三遍洗涤后	4.7	4.4	4.2	4.2	4.2	4.6	4.9
第四遍洗涤后	4.8	4.7	4.6	4.4	4.5	--	5.3
重量 (g)							
干燥前（挤压后）	251	230	235	245	232	181	87
干燥后的凝固胶乳	179	177	176	175	174	133	87

表 2. 硫化特性 (12 分钟)

实施例	1	2	3	4	5	6	7
$M_L(Nm)$	0.14	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11
$M_H(Nm)$	0.99	0.99	0.97	0.94	0.95	0.72	0.48
$M_H-M_L(Nm)$	0.85	0.87	0.85	0.82	0.83	0.61	0.37
M_L 点的正切值	0.720	0.793	0.800	0.796	0.817	0.824	0.842
M_H 点的正切值	0.031	0.034	0.031	0.036	0.036	0.074	0.158
T_{s2} (分钟)	2.1	2.2	2.5	3.0	3.2	4.9	8.7
T_{c50} (分钟)	3.0	3.1	3.5	3.9	4.1	5.6	8.1
T_{c90} (分钟)	6.4	6.4	6.9	7.5	7.7	9.4	10.9

实施例 8

实施例 8 以与实施例 1 相同的方式进行, 不同之处在于 TBPOH 的用量是 33.3g, 将其加入到 1665mL 的 DI 水中, 并且边搅拌边滴加 2000 克如上所述的胶乳 A。以与实施例 1 相同的方式过滤(用粗平布)和洗涤所述材料, 不同之处在于省略第四遍洗涤操作。将所得凝固胶乳置于烘箱中在 105℃ 下保温过夜。对起始材料和老化后材料的样品进行测试, 结果示于下表。

对比例 1-2 (CE1 和 CE2)

在 CE1 中, 把 9 克氯化镁加入到 1500mL 的 DI 水中。边搅拌边向该混合物中滴加 2000 克如上所述的胶乳 A。将所得材料以与实施例 8 相同的方式进行过滤、洗涤和干燥。对起始材料和老化后材料的样品进行测试, 结果示于下表。

CE2 是通过把 7.5 克催化剂 A (制备方法如下文所述) 加入到 94 克 CE1 的含氟聚合物中而制备的。如 CE1 一样对样品进行测试, 结果示于下表。在表 3 中, 采用了室温 (约 22℃) 下相对湿度为 95% 的高湿度条件。

催化剂 A 是 80 重量%的 PFE 131TX (可得自 Dyneon 公司) 与 20 重量%的全氟己二酸四丁基磷的混合物 (可以如下文所述进行制

备)。为 2L 的圆底烧瓶安装磁力搅拌器、温度传感器，并将其与氮气鼓泡器连接。往烧瓶中加入 188 克 (0.65 摩尔) 全氟己二酸 (由可得自位于美国佛罗里达州 Alachua 市 SynQuest Laboratories 公司的八氟己二酰二氟制备) 和 488 克蒸馏水。在搅拌条件下，在 1h 内加入 898 克 (1.3 摩尔) 40 重量%的氢氧化四丁基铵 (可得自 Aldrich 公司) 的水溶液，观察到轻微的放热反应。所得混合物在室温 (约 23℃) 下再搅拌一小时。将烧瓶在 15 托 (2KPa) 的减压条件下加热至 65℃ 以除去水分，预计得到定量产率为 523g (0.65 摩尔) 的 $(C_4H_9)_4POOC(CF_2)_4COOP(C_4H_9)_4$ 。全氟己二酸双(四丁基磷)的熔点是 123℃，通过 FNMR 确认了其结构和 2:1 的摩尔比。然后采用双辊炼胶机将 80% 重量的含氟聚合物的混合物和 20% 重量的全氟己二酸-双(四丁基磷)进行共混，以制得催化剂 A。

表 3 硫化特性 (30 分钟)

例子	8	CE1	CE2
起始材料			
M_L (Nm)	0.09	无	0.05
M_H (Nm)	0.85	硫化	0.93
$M_H - M_L$ (Nm)	0.75		0.88
Ts2 (分钟)	2.8		8.3
Tc50 (分钟)	3.6		11.5
Tc90 (分钟)	8.3		22.0
在高湿度条件下储存 3 周后			
M_L (Nm)	0.09	无	0.05
M_H (Nm)	0.82	硫化	0.92
$M_H - M_L$ (Nm)	0.73		0.87
Ts2 (分钟)	2.9		7.8
Tc50 (分钟)	3.7		10.5
Tc90 (分钟)	8.1		19.5
在高湿度条件下储存 10 周后			
M_L (Nm)	0.09	无	0.05
M_H (Nm)	0.76	硫化	0.84
$M_H - M_L$ (Nm)	0.67		0.79
Ts2 (分钟)	3.0		8.2
Tc50 (分钟)	3.7		10.4
Tc90 (分钟)	7.8		18.5

本发明的这方面试验证明：因为该含氟聚合物是自硫化的，所以不必加入硫化剂。另外，使含氟聚合物凝聚的常规路线不能产生可自硫化的含氟聚合物。此外，本发明的这个实施方案还提供了保存期长并且硫化性能得到改进的可自硫化的含氟聚合物。

实施例 9

将 100 份/100 份橡胶 (100phr) 实施例 4 的含氟聚合物的组合物与 40phr 硫酸钡和 5phr 二氧化钛进行混炼。

对比例 3 (CE3)

其制备方式如实施例 9, 不同之处在于含氟聚合物是 PFE131 TX (Dyneon 公司出品), 并且除了加入 40phr 硫酸钡和 5phr 二氧化钛以外, 还加入了 1.5phr 二氧化硅填料 (Aerosil R 972, 可得自位于美国新泽西州 Parsippany 市的 Degussa 公司)、5phr 催化剂 (Dyneon E-18412) 和 0.5phr 二甲砷。

实施例 10

将 100phr 实施例 4 的含氟聚合物的组合物与 20phr 的 FEF N550 炭黑进行混炼。

对比例 4 (CE4)

制备方式如实施例 10, 不同之处在于除了加入 20phr 炭黑之外, 还加入 1phr 催化剂 B (乙酸四丁基磷, 制备方法如下所述)。

催化剂 B 可以采用 98.66g 的 40 重量%的氢氧化四丁基磷(0.143 摩尔)的水溶液进行制备。在 500ml 烧瓶中用 8.6g 乙酸(纯度为 99.7%)中和该溶液。将混合物搅拌约 5 分钟(pH 试纸显示 pH 为 9)。采用浴温约 50℃的旋转式蒸发器(rotovap)从所述混和物中除去水分, 直至没有水冷凝为止。向烧瓶中加入乙醇(100ml), 并把所述溶液在旋转蒸发器上汽提, 直至没有冷凝物为止。再将 100ml 乙醇加入到所述溶液中, 然后在旋转蒸发器上汽提, 直至没有冷凝为止。得到约 60g 清澈、稍稍发粘的油状物。NMR 分析表明该油状物含有 19%的乙醇。通过卡尔-费歇尔滴定法表明该油状物含有 1.8 重量%的水, 以及所需的乙酸四丁基磷。

对实施例 9 和 10 以及 CE3 和 CE4 的混炼后的未硫化样品进行流变性试验。对每一种混炼后的混合物的片状样品进行加压硫化和测试, 随后进行后硫化。对经过后硫化的样品进行压缩永久变形测试。

所有的试验结果均包括在下表中。

表 4. 硫化特性

例子	9	CE3	10	CE4
12 分钟 (CE3 是 187℃)				
M_L (Nm)	0.153	0.068	0.182	未测
M_H (Nm)	0.824	1.328	0.904	未测
$M_H - M_L$ (Nm)	0.671	1.260	0.722	未测
在 M_L 点的正切值	0.919	1.250	0.888	未测
在 M_H 点的正切值	0.144	0.064	0.169	未测
Ts2 (分钟)	2.1	3.7	6.6	未测
Tc50 (分钟)	2.7	5.5	7.7	未测
Tc90 (分钟)	6.6	10.6	10.8	未测
30 分钟	9	CE3	10	CE4
M_L (Nm)	未测	未测	0.182	0.478
M_H (Nm)	未测	未测	1.192	1.420
$M_H - M_L$ (Nm)	未测	未测	8.9	8.3
在 M_L 点的正切值	未测	未测	0.888	0.551
在 M_H 点的正切值	未测	未测	0.112	0.122
Ts2 (分钟)	未测	未测	6.6	3.3
Tc50 (分钟)	未测	未测	9.0	6.4
Tc90 (分钟)	未测	未测	19.1	20.4

表 5 物理性能

实施例	9	CE3	10	CE4
加压硫化和后硫化				
A-2 型肖氏硬度	70	70	74	78
100% 模量 (MPa)	3.5	4.5	8.1	10.3
拉伸强度 (MPa)	7.3	7.9	14.9	12.9
伸长率 %	304	198	197	137
压缩永久变形	9	CE3	10	CE4
230℃ 下 70 小时	48	37	29	n/m
290℃ 下 70 小时	59	47	45	n/m

实施例 11

将 33.3g 的 40% 氢氧化四丁基磷的水溶液 (TBPOH 40%) 加入到 1665mL 去离子 (DI) 水中。边搅拌边向该混合物中滴加 2000g 胶乳 (该胶乳 (胶乳 B) 是通过水性乳液聚合制备的、共聚物含量为 30 重量 % 的水性胶乳, 该共聚物是由 62.5 摩尔 % 的四氟乙烯、36.9 摩尔 % 的全氟甲基乙烯基醚和 0.6 摩尔 % 的三氟溴乙烯形成的)。所述混合物通过粗平布过滤, 并用 DI 水洗涤三遍。将所得凝固胶乳置于烘箱中在 105℃ 下干燥过夜, 然后如下表 6 所示进行 MDR 跟踪测试和其它试验。为了进行硫化和物理性能试验, 将本实施例的 150 份/100 份橡胶 (150phr) 的含氟聚合物的组合物与 20phr 炭黑 (MT N-990, 可得自德古萨公司)、2.5phr 氧化锌、3.5phr 异氰尿酸三烯丙酯 (Perkalink 301-50D, 可得自日本化成株式会社)、1.35phr 过氧化物硫化剂 (Trigonox 101-50D, 得自阿克苏诺贝尔化学有限公司, 化学名为 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷, 粉末状, 具有 50% 的惰性填料) 和 1phr 加工助剂 (Struktol WB-222, 是高分子量的脂肪族脂肪酸酯缩合产物的高浓度无水混合物, 可得自位于美国的美国 Struktol 公司) 混炼。

对比例 5 (CE5)

将 9g 氯化镁加到 1500ml 去离子水 (DI) 中。边搅拌边向该混合物中滴加 2000g 的胶乳 B (参见实施例 11)。将所述混合物通过粗平布过滤, 并用 DI 水洗涤三遍。在烘箱中将所得的凝固胶乳在 105℃ 下干燥过夜, 然后如表 6 所示进行 MDR 跟踪测试和其它试验。为了进行硫化和物理性能试验, 用本对比例材料的 150 份/100 份橡胶 (150phr) 含氟聚合物代替实施例 11 所述的混炼材料中的含氟聚合物, 所使用的其它五种材料均与实施例 11 相同。

表 6. 硫化特性

实施例	11	CE5
M _L (Nm)	1.30	2.40
M _H (Nm)	12.20	17.00
M _H -M _L (Nm)	10.90	14.60
Ts2 (分钟)	0.8	0.8
Tc50 (分钟)	1.2	1.2
Tc90 (分钟)	3.7	3.1

实施例 11 和 CE5 中的样品在 170℃ 下加压硫化 10 分钟, 并在 230℃ 下后硫化 16 小时。

表 7. 物理性能

实施例	11	CE5
加压硫化和后硫化		
A-2 型肖氏硬度	78	79
100% 模量 (MPa)	5.2	13.1
拉伸强度 (MPa)	7.5	16.6
伸长率 %	195	125
压缩永久变形		
200℃ 70 小时	29	41

对于本领域的技术人员来说，从以上说明显而易见，在不偏离本发明的范围和原理的条件下，可以对本发明进行各种改变，因此，应该理解的是，本发明不受上述示例性实施方案的过度限制。所有的出版物和专利文献在此都以相同的程度以引用方式并入本文，就如同特别指出将各个出版物或专利文献分别以引用方式并入本文一样。