(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105722874 A
(43)申请公布日 2016.06.29

(21)申请号 201480059721.8

(22)申请日 2014.10.29

(30)优先权数据
13190890.7 2013.10.30 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/062878 2014.10.29

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/066166 EN 2015.05.07

(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 凯·赫尔穆特·洛哈斯
克劳斯·辛策
蒂尔曼·C·兹普利斯
哈拉尔德·卡斯帕
弗洛里安·D·约胡姆
赫尔穆特·特劳恩斯普格
阿恩德·库尔茨 彼得·比辛格尔

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.
C08F 214/22(2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54)发明名称

可使用非氟化多羟基乳化剂通过聚合而获得的可用过氧化物固化的含氟聚合物

(57)摘要

本发明描述了制备可固化的含氟聚合物的方法，所述含氟聚合物具有衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和至少一种选自下列的全氟化单体：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟乙烯基醚(PAVE)、全氟烯丙基醚(PAAVE)或它们的组合。所述方法包括在自由基反应中使单体在含水介质中聚合，所述自由基反应包含一种或多种反应引发剂，一种或多种包含一种或多种选自碘、溴或它们的组合的卤素的链转移剂，以及一种或多种非氟化脂族多羟基乳化剂。在未添加氟化乳化剂的情况下进行所述聚合。本发明还提供了可通过此类方法获得的可固化的含氟聚合物和可通过使可固化的含氟聚合物固化而获得的固化含氟聚合物，以及它们的应用。

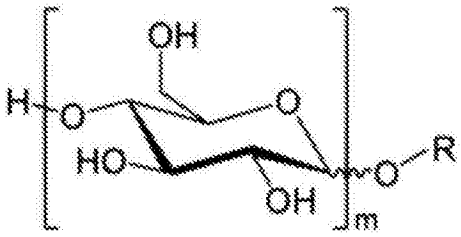
CN 105722874 A

1.制备可固化的含氟聚合物的方法，所述可固化的含氟聚合物包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和至少一种选自下列的全氟化单体：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟乙烯基醚(PAVE)、全氟烯丙基醚(PAAVE)或它们的组合，所述方法包括在自由基反应中使所述单体在含水介质中聚合，所述自由基反应包含一种或多种反应引发剂，一种或多种包含一种或多种选自碘、溴或它们的组合的卤素的链转移剂，以及一种或多种非氟化脂族多羟基乳化剂，所述非氟化脂族多羟基乳化剂包含至少一个具有至少两个相邻羟基基团的多羟基单元和至少一个包含4至40个碳原子的长链单元，并且其中在未添加氟化乳化剂的情况下进行所述聚合。

2.根据权利要求1所述的方法，其中所述至少一个多羟基单元是环状的并且包含六元环和/或五元环。

3.根据权利要求1所述的方法，其中所述多羟基乳化剂选自烷基(聚)糖苷、烷氧基(聚)糖苷、聚氧烷基(聚)糖苷以及它们的组合。

4.根据权利要求1所述的方法，其中所述多羟基乳化剂选自符合以下通式的烷基葡糖苷：



其中m表示1至10的整数，并且R表示可插入有一个或多个氧原子的烷基链。

5.根据权利要求1所述的方法，其中所述至少一个多羟基单元是无环的。

6.根据权利要求5所述的方法，其中所述至少一种非氟化脂族多羟基乳化剂由通式(III)表示：

R^1-C(=O)-N(R^3)-Z　(III)

其中R^3为H或包含1至8个碳原子的直链或支链脂族残基，优选地，R^3为H或C_1-C_4烃基或羟基烃基，其中所述脂族残基的碳链可任选地插入有一个或多于一个悬链氧(醚)原子，并且其中R^1表示包含5至31个碳原子的直链或支链脂族残基，并且Z表示具有至少2个直接键合到所述碳链的羟基基团的无环多羟基烃基部分。

7.根据权利要求6所述的方法，其中Z包含由通式-$(CHOH)_n$-表示的无环单元，其中n表示2至8且包括8的整数。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述链转移剂选自具有1至12个碳原子的α-ω二碘烷烃、α-ω二碘氟烷烃和α-ω二碘全氟烷烃。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中在含碘固化点单体的存在下进行所述聚合。

10.根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述可固化的聚合物包含14wt％至18wt％的偏二氟乙烯共聚单体。

11.根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物包含基于所述聚合物的总重量计约0.1wt％至约0.6wt％的碘。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物具有至少

10的-CF_2CH_2I对-CF_2CH_2OH基团的比率。

13.根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物存在于含水分散体中并且具有约20nm至约300nm的Z-平均粒度。

14.根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物具有约20至约80的门尼粘度(在121℃下，ML1+10)。

15.一种组合物，所述组合物包含非氟化脂族多羟基乳化剂和可固化的含氟聚合物，所述可固化的含氟聚合物具有约20至约80的门尼粘度(在121℃下，ML1+10)；至少10的-CF_2CH_2I对-CF_2CH_2OH基团的比率，并且其中所述可固化的含氟聚合物包含基于所述聚合物的总重量计约0.1wt％至约0.6wt％的碘，并且其中所述可固化的聚合物包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和至少一种选自下列的全氟化单体：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟乙烯基醚(PAVE)、全氟烯丙基醚(PAAVE)或它们的组合，并且其中所述非氟化脂族多羟基乳化剂包含至少一个具有至少两个相邻羟基基团的多羟基单元和至少一个包含4至40个碳原子的长链单元，并且其中所述组合物不包含氟化乳化剂。

可使用非氟化多羟基乳化剂通过聚合而获得的可用过氧化物固化的含氟聚合物

技术领域

[0001] 本公开涉及制备可固化的含氟聚合物的方法，涉及通过此类方法获得的含氟聚合物及其应用。

背景技术

[0002] 含氟弹性体是热稳定的且耐受多种化学试剂，并且广泛用于密封材料，诸如O形环和垫圈。它们也用于制备软管和管材或用作软管和导管内部的阻隔材料。通常含氟弹性体用于需要耐受燃料或润滑剂的应用中，诸如内燃机的部件、燃料管理系统以及油气储运装置、油气压缩或解压缩装置和密封物的部件、化学加工设备的阻隔件或阀。

[0003] 含氟弹性体通常通过使可固化的含氟聚合物固化(交联)而获得。为实现充分交联，可固化的含氟聚合物包含固化点，这些固化点为可在合适交联剂的存在下发生交联反应的反应性基团。商业上广泛使用的固化体系基于使用适当固化化合物的过氧化物固化反应，该固化化合物具有或形成被认为继而产生自由基的过氧化物。适用于过氧化物固化体系的含氟聚合物(可用过氧化物固化的含氟弹性体)包含反应性位点，其包括溴和/或碘原子。通常认为，溴或碘原子在自由基过氧化物固化反应中分离出来，从而导致含氟聚合物分子交联并形成三维网络。

[0004] 高质量的可用过氧化物固化的含氟聚合物最便利地通过使用氟化乳化剂的含水乳液聚合来制备。选择的氟化乳化剂是全氟化的羧酸，通常是全氟辛酸。存在的氟化乳化剂允许在短的运行时间内制备高收率(高聚合物含量或固体含量)的聚合物。

[0005] 然而，多数含氟聚合物的制造商已经接受逐渐停止使用全氟化的乳化剂(如全氟辛酸)。因此，需要以经济的方式生产高质量的含氟弹性体的替代方法，例如通过使用部分氟化的乳化剂。

[0006] 在欧洲专利申请EP 260 112 26 A1中，描述了可在不使用任何氟化表面活性剂的情况下通过聚合而获得的可用过氧化物固化的含氟弹性体。

[0007] 然而，存在提供制备含氟弹性体的方法的需要，该方法不使用氟化乳化剂，却仍得到碘或溴固化点端基的高度结合。如此是因为希望可用过氧化物固化的含氟聚合物具有大量碘端基，因其可增加聚合物的固化率并且也可导致有利的固化聚合物的机械性能。末端固化点基团在固化反应中更易接近，并且大量固化点端基可促进聚合物的固化。

发明内容

[0008] 在一个方面中，本发明提供了一种制备可固化的含氟聚合物的方法，所述可固化的含氟聚合物包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和至少一种选自下列的全氟化单体：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟乙烯基醚(PAVE)、全氟烯丙基醚(PAAVE)或它们的组合，所述方法包括在自由基反应中使所述单体在含水介质中聚合，所述自由基反应包含一种或多种反应引发剂，一种或多种包含一种或多种选自碘、溴或它们的组合的卤素的链

转移剂，以及一种或多种非氟化脂族多羟基乳化剂，所述非氟化脂族多羟基乳化剂包含至少一个具有至少两个相邻羟基基团的多羟基单元和至少一个包含4至40个碳原子的长链单元，并且其中在未添加氟化乳化剂的情况下进行所述聚合。

[0009] 在另一方面中，本发明提供了一种组合物，所述组合物包含非氟化脂族多羟基乳化剂和可固化的含氟聚合物，所述可固化的含氟聚合物具有约20至约80的门尼粘度(在121℃下，ML1+10)；至少10，优选至少15的-CF_2CH_2I对-CF_2CH_2OH基团的比率，并且其中所述可固化的含氟聚合物包含基于所述聚合物的总重量计约0.1wt％至约0.6wt％的碘，并且其中所述可固化的聚合物包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和至少一种选自下列的全氟化单体：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟乙烯基醚(PAVE)、全氟烯丙基醚(PAAVE)或它们的组合，并且其中所述非氟化脂族多羟基乳化剂包含至少一个具有至少两个相邻羟基基团的多羟基单元和至少一个包含4至40个碳原子的长链单元，并且其中所述组合物不包含氟化乳化剂。

具体实施方式

[0010] 在详细解释本公开的任何实施方案前，应当理解，本公开的应用并不限于下文描述提及的构造与组件布置方式的细节。本发明能具有其它实施方案，并且能够以多种方式实践或进行。而且，应当理解，本文中所用的措辞和术语的目的是为了进行说明，不应被认为是限制性的。“包括”、“包含”、“包含”或“具有”的使用意指涵盖其后所列的项目和其等同形式以及另外的项目。“组成”的使用意指限制且意指涵盖其后所列项目和其等同形式而不含任何另外的项目。

[0011] “一个”或“一种”的使用意指涵盖“一个(种)或多个(种)”。本文引述的任何数值范围都旨在包括从该范围的下限值到上限值的所有值。例如，1％至50％的浓度范围旨在为缩写且旨在明确公开1％与50％之间的值，比如2％、40％、10％、30％、1.5％、3.9％等。

[0012] 如上文和下文所用，术语“共聚物”是指包含衍生自所述单体(共聚单体)的重复单元的聚合物，不排除存在衍生自未明确描述的其它单体(共聚单体)的其它重复单元的选项。术语“二元共聚物”用于指示仅两种共聚单体的存在。如果明确指出，可仅存在其它共聚单体。术语“三元共聚物”用于指示仅三种共聚单体的存在。如果明确指出，可仅存在其它共聚单体。同样，术语“四元共聚物”用于指示仅四种共聚单体的存在。如果明确指出，可仅存在其它共聚单体。

[0013] 如上文和下文所用，术语聚合物的“端基”用于位于聚合物主链末端位置的基团。

[0014] 可固化的含氟聚合物和已固化的含氟聚合物

[0015] 本文提供的可固化的含氟聚合物和已固化的含氟聚合物具有部分氟化的主链。含氟聚合物优选包含至少30重量％的氟，更优选至少50重量％的氟，最优选至少60重量％的氟，并且通常介于60重量％与75重量％之间的氟(基于聚合物的总重量计)。氟含量可通过选择共聚单体和其相应的含量而实现。

[0016] 含氟聚合物可为已固化(交联)的或未固化(未交联)但可固化的。通常，可固化的含氟聚合物和已固化的含氟聚合物为无定形的。通常，它们不具有熔融峰。一般来讲，它们具有小于20℃，优选小于-20℃，且更优选小于-30℃，并且最优选小于-35℃的玻璃化转变温度(Tg)，例如介于-40℃与20℃、或-50℃与20℃之间、或者介于-55℃与-20℃之间的Tg。

[0017] 共聚单体：

[0018] 本文提供的含氟聚合物是共聚物并且通常包含衍生自1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯,VDF)的重复单元和至少一种全氟化共聚单体。所述至少一种全氟化共聚单体包括六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、至少一种全氟化烷基乙烯基醚(PAVE)、至少一种全氟化烷基烯丙基醚(PAAE)以及它们的组合。全氟化乙烯基醚和全氟化烯丙基醚通常具有符合下式的一般结构：

[0019] $R_f-O-(CF_2)_n-CF=CF_2$

[0020] 其中,n为1(烯丙基醚)或0(乙烯基醚),并且Rf表示全氟烷基残基,其可能插入有或可能未插入有一个或多于一个氧原子。此类醚的示例包括但不限于全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)、全氟(正丙基乙烯基)醚(PPVE-1)、全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚(PPVE-2)、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚、$CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$以及它们的烯丙基醚同系物。

[0021] 单体以产生如上所述可固化的含氟聚合物的量使用,例如,具有小于20℃的玻璃化转变温度(Tg)的聚合物。

[0022] 在一个实施方案中,含氟聚合物包含约14重量%至80重量%的VDF单元。

[0023] 在一个实施方案中,含氟聚合物包含衍自VDF和HFP的重复单元。此类聚合物可包含约14重量%至约80重量%的VDF和18重量%至66重量%的HFP以及0重量%至68重量%(例如约5重量%至45重量%,或约19重量%至55重量%)的一种或多种选自如上所述的全氟化烯丙基醚或全氟化乙烯基醚的另外全氟化单体。重量百分比是基于聚合物的总重量计的,并且选择量以赋予100重量%的总量。在一个特定实施方案中,含氟聚合物为VDF和HFP的二元共聚物,但任选地可另外包含如下所述固化点单体和/或改性剂。

[0024] 在另一个实施方案中,聚合物包含衍生自VDF、TFE、HFP的重复单元和任选一种或多种另外全氟化共聚单体,例如如上所述的全氟化烯丙基醚和全氟化乙烯基醚。此类实施方案的典型示例包括含至多约60重量%的TFE、约10重量%至80重量%的VDF和约10重量%至约66重量%的HFP以及约19至约68重量%(例如约5重量%至45重量%)的一种或多种包含如上所述的全氟化烯丙基醚或全氟化乙烯基醚的另外全氟化共聚单体的聚合物。重量百分比是基于聚合物的总重量计的,并且选择量以赋予100重量%的总量。在这个实施方案的特定示例中,含氟聚合物为VDF、TFE和HFP的三元共聚物,但任选地可另外包含如下所述固化点单体和/或改性剂。

[0025] 在另一个实施方案中,含氟聚合物包含衍生自VDF、TFE的重复单元和一种或多种另外全氟化共聚单体。另外全氟化共聚单体的示例包括但不限于如上所述的全氟化烯丙基醚或全氟化乙烯基醚。例如,含氟聚合物可包含约14重量%至80重量%的VDF、约18重量%至约66重量%的HFP以及约19重量%至68重量%的上述的PAAE或PAVE并且包括它们的组合。重量百分比是基于聚合物的总重量计的,并且选择以赋予100重量%的总量。在一个特定实施方案中,含氟聚合物为TFE、VDF和PAVE或PAAE的三元共聚物,但任选地可另外包含如下所述固化点单体和/或改性剂,并且可任选地包含另外PAVE或PAAE或它们的组合。特别优选的PAVE是全氟化甲基乙烯基醚(PMVE)。

[0026] 代替上述另外全氟化共聚单体或除上述另外全氟化共聚单体之外,含氟弹性体还可包含衍生自非氟化烯烃(“非氟化共聚单体”)的单元。示例包括含2至8个碳原子的烯烃,

并且包括但不限于氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯(E)和丙烯(P)。含氟弹性体中非氟化共聚单体(存在时)的量通常在大于0重量%与至多20重量%之间,优选在5重量%与10重量%之间。

[0027] 共聚单体的其它示例性组合包括但不限于:包含或由四氟乙烯、乙烯和偏二氟乙烯;四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯;以及四氟乙烯、六氟乙烯和乙烯组成的聚合物。代替非卤代共聚单体,可使用氯代含氟单体,例如三氯氟乙烷。单体以形成如上所述的可固化的含氟聚合物例如具有小于20℃的Tg的聚合物的量使用。

[0028] 改性剂:

[0029] 本文提供的含氟聚合物还可包含衍生自至少一种全氟化双烯醚的单元。据信,这些醚形成聚合物结构,该结构可有利地影响含氟弹性体的机械性能和固化行为。这可通过在聚合物主链中产生支链来实现,特别当双烯醚以较小量使用时。因此,这些双烯醚在本文中也称为"改性剂"。合适的全氟化双烯醚包括由以下通式表示的那些:

[0030] $CF_2=CF-(CF_2)_n-O-(Rf)-O-(CF_2)_m-CF=CF_2$

[0031] 其中n和m彼此独立地为1或0,并且其中Rf表示可插入有一个或多个氧原子并且包含至多30个碳原子的全氟化的直链或支链的、环状或无环的脂族或芳族烃残基。特定合适的全氟化双烯醚为由下式表示的二乙烯基醚:

[0032] $CF_2=CF-O-(CF_2)_n-O-CF=CF_2$

[0033] 其中n为1和10之间的整数,优选2至6。

[0034] 另外具体的示例包括符合以下通式的双烯醚:

[0035] $CF_2=CF-(CF_2)_n-O-(CF_2)_p-O-(CF_2)_m-CF=CF_2$

[0036] 其中n和m独立地为1或0,并且p为1至10或2至6的整数。

[0037] 另外合适的全氟化双烯醚可由下式表示:

[0038] $CF_2=CF-(CF_2)_p-O-(R_{af}O)_n(R_{bf}O)_m-(CF_2)_q-CF=CF_2$

[0039] 其中R_{af}和R_{bf}为具有1至10个碳原子,尤其是2至6个碳原子且可能插入有或可能未插入有一个或多个氧原子的不同的直链或支链全氟亚烷基基团。R_{af}和/或R_{bf}还可为全氟化苯基或取代的苯基基团;n为介于1与10之间的整数,并且m为介于0与10之间的整数,优选地,m为0。p和q彼此独立地为1或0。此类改性剂可通过本领域已知的方法制备,并且可(例如)从俄罗斯圣彼得堡的Anles有限公司(Anles Ltd,St.Petersburg,Russia)商购获得。优选地,改性剂以低量(例如以低于上述共聚单体中任一者的含量的量)使用和存在。更优选地,改性剂以基于含氟聚合物的总重量计大于0重量%且至多1.4重量%(例如,约0.1重量%至约1.2重量%,或约0.3重量%至约0.8重量%)的量存在。在一些实施方案中,含氟聚合物不含任何如上所述的改性剂。

[0040] 卤素固化点

[0041] 本文提供的含氟聚合物还包含至少一个固化点作为端基。合适的固化点为能够参与过氧化物固化反应的卤素原子。能够参与过氧化物固化反应的卤素可为溴或碘。优选地,卤素为碘。在优选的实施方案中,可固化的含氟聚合物包含I和/或Br端基,例如$-CF_2H_2I$和/或$-CF_2CH_2Br$基团,并且优选$-CH_2I$基团。除$-CF_2CH_2I$和/或$-CF_2CH_2Br$基团之外,含氟聚合物也可包含$-CF_2CH_2CF_2CH_2I$基团。通常,根据本公开的可固化的含氟聚合物具有至少为10,优选15,更优选至少18,或例如20至50或25至40的$-CF_2CH_2I$对$-CF_2CH_2OH$基团的比率。

[0042] 如上所述固化点端基可通过使用在聚合中包含至少一个I或Br原子的链转移剂而

引入。应当理解，含I链转移剂将引入I固化点端基到聚合物中，并且含Br链转移剂将引入Br固化点端基。此类含I和/或Br的链转移剂将在下文中更详细地描述。另选地或除此之外，如下所述的卤代氧化还原体系可用于引入碘和/或溴端基。

[0043] 然而，另外的I或Br固化点也可存在于可固化的含氟聚合物中。除在末端位置处的固化点(即I或Br端基)之外，I或Br固化点也可沿聚合物链分布。这也可通过使用如本文所述的含I或Br链转移剂实现。另选地，在聚合物主链内的固化点可通过使用合适的固化点单体引入，但这可不是必须的。事实上，在一个实施方案中，可固化的含氟聚合物不包含任何固化点单体。固化点单体为包含一个或多个可充当固化点的官能团的单体。固化点共聚单体包括(例如)：

[0044] (a)溴(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚或碘(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚，例如包括具有下式的那些：

[0045] ZRf-O-CX＝CX_2，其中每个X可相同或不同并表示H或F，Z为Br或I，Rf为C1-C12(全)氟亚烷基，其可任选地含氯和/或醚氧原子。合适的示例包括ZCF_2-O-CF＝CF_2、ZCF_2CF_2-O-CF＝CF_2、$ZCF_2CF_2CF_2$-O-CF＝CF_2、CF_3CFZCF_2-O-CF＝CF_2，其中Z表示Br或I；以及

[0046] (b)溴全氟烯烃或碘全氟烯烃，诸如具有下式的那些：

[0047] Z'-(Rf)r-CX＝CX_2，其中每个X独立地表示H或F，Z'为Br或I，Rf为C_1-C_{12}全氟亚烷基，其可任选地含氯原子，并且r为0或1。

[0048] 示例包括：溴三氯乙烯或碘三氯乙烯、4-溴-全氟丁烯-1，4-碘-全氟丁烯-1、或溴氟烯烃或碘氟烯烃，诸如1-碘，2，2-二氟乙烯、1-溴-2，2-二氟乙烯、4-碘-3，3，4，4-四氟丁烯-1和4-溴-3，3，4，4-四氟丁烯-1、6-碘-3，3，4，4，5，5，6，6-八氟己烯-1。

[0049] (c)非氟化溴烯烃和非氟化碘烯烃，诸如溴乙烯、碘乙烯、4-溴-1-丁烯和4-碘-1-丁烯。

[0050] 从以上含碘化合物中，无Br化合物是优选的。

[0051] 通常，相对于含氟聚合物的总重量，含氟聚合物中包含的碘、溴或它们的组合的量介于0.001重量％与5重量％之间，优选介于0.01重量％与2.5重量％之间，或0.1重量％至1重量％，或0.2重量％至0.6重量％。在一个实施方案中，可固化的含氟聚合物包含基于含氟聚合物的总重量计介于0.001重量％与5重量％之间，优选介于0.01重量％与2.5重量％之间，或0.1重量％至1重量％，更优选介于0.2重量％至0.6重量％之间的碘。在本公开的一个实施方案中，可固化的含氟聚合物包含含碘固化点单体和碘端基。

[0052] 除如上所述I和/或Br固化点之外，可固化的含氟聚合物可任选地还包含含腈固化点。含腈固化点的存在可不一定是必须的，并且在一些实施方案中，可固化的含氟聚合物不包含任何含腈基固化点。

[0053] 含腈固化点可对其它固化体系(例如但不限于双酚固化体系或三嗪固化体系)具有反应性。此类另外的固化点的示例包括腈，例如从含腈单体引入聚合物中的腈。可用的含腈单体的示例对应于下式：CF_2＝CF-CF_2-O-Rf-CN；CF_2＝CFO$(CF_2)_r$CN；CF_2＝CFO$[CF_2CF(CF_3)O]_p(CF_2)_vOCF(CF_3)$CN；$CF_2$＝CF$[OCF_2CF(CF_3)]_kO(CF_2)_u$CN，其中r表示2至12的整数；p表示0至4的整数；k表示1或2；v表示0至6的整数；u表示1至6的整数；Rf为全氟亚烷基或二价全氟乙醚基。含腈氟化单体的具体示例包括全氟(8-氰基-5-甲基-3，6-二氧杂-1-辛烯)、CF_2＝CFO$(CF_2)_5$CN和CF_2＝CFO$(CF_2)_3$OCF(CF_3)CN。

[0054] 根据本公开的可固化的含氟聚合物为可用过氧化物固化的。它们可通过过氧化物固化体系固化以得到具有良好机械性能的固化含氟聚合物。在一些实施方案中，已固化的含氟聚合物具有以下特性中的至少一个或所有：

[0055] (i)至少100％，优选至少150％或甚至至少200％的断裂伸长率；

[0056] (ii)至少12MPa或至少15MPa，优选至少18MPa的拉伸强度；

[0057] (iii)至少30，优选至少40的肖氏硬度A。

[0058] 典型的实施方案的拉伸强度为至少12MPa或至少15MPa，肖氏硬度A为至少40，并且断裂伸长率为至少160％。在本公开的特定实施方案中，可固化的含氟聚合物通常具有1至150，优选2至200，更优选10至60的门尼粘度(在121℃下，ML1+10)。可例如根据ASTM D-1646测定门尼粘度。

[0059] 含氟弹性体可具有单峰或双峰或多峰重量分布。含氟聚合物可能具有或可能不具有核壳结构。

[0060] 制备可固化的含氟聚合物的方法

[0061] 可根据用于制备含氟聚合物的已知聚合方法中的任一种制备结合本公开使用的氟化聚合物。典型的聚合是涉及自由基引发剂的自由基聚合。此类聚合方法包括但不限于乳液聚合法、悬浮聚合法和溶剂聚合法。然而，它们易于通过含水乳液聚合(其是优选的聚合方法)获得是本文提供的聚合物的特定优点。本文提供的方法的另外的优点是它们不需要添加氟化乳化剂。它们也不需要任何惰性氟化添加剂的存在，比如饱和的氟化聚氧化烯或氟化烃。因此，可在不存在此类添加剂下进行聚合。通常，可固化的聚合物通过在水相中的聚合过程，优选通过在如下所述的非氟化多羟基乳化剂的存在下的含水乳液聚合制备。含水聚合涉及使在包含一种或多种反应引发剂的含水介质中的共聚单体(包括固化点单体和改性剂，如果它们的存在是所需的)和一种或多种如下所述的非氟化乳化剂反应。可在一种或多种包含待引入聚合物中作为固化点的碘或溴原子的链转移剂和/或如下所述的氧化还原体系的存在下进行聚合。

[0062] 还可存在(例如)助剂，如缓冲剂、抗氧化剂、另外的单体和其它固化点单体以及其它非卤代链转移剂，诸如但不限于醚、醇和酯。

[0063] 为制备本公开的可固化的含氟聚合物，可在不添加任何氟化乳化剂的情况下进行聚合，添加氟化乳化剂通常是为了稳定水相中的聚合物或为了使聚合反应以所需的速度进行。为制备本公开的可固化的含氟聚合物，还可在不添加任何惰性氟化化合物(诸如氟化或全氟化聚氧化烯)的情况下进行聚合，所述惰性氟化化合物可用于(尤其是与乳化剂结合地)制备本领域称为微乳液的乳液。微乳液在本领域中作为用于引发聚合的反应介质。

[0064] 引发剂

[0065] 作为反应引发剂，可使用用于含氟聚合物的聚合的标准引发剂，尤其是用于含水乳液聚合的标准引发剂。通常，引发剂为在反应条件下分解以产生自由基的化合物。示例包括但不限于过氧化合物。具体示例包括但不限于高锰酸铵、高锰酸钾、亚磺酸钾或亚磺酸铵、过硫酸铵、过硫酸钾或它们的组合。为了避免产生在一些应用中不利的金属元素，可使用铵盐代替碱金属盐。一般来讲，引发剂可以基于共聚单体的总重量计约0.001重量％-约0.01重量％的范围使用。氧化还原引发剂优选与催化剂(例如，重金属离子，例如铜离子和/或铁离子)结合地使用。氧化还原引发剂体系也可使用，包括但不限于过硫酸盐和亚硫酸氢

盐的组合。

[0066] 非氟化多羟基乳化剂

[0067] 本文提供的多羟基表面活性剂具有提供极性实体、经由连接基团连接至非极性长链单元的多羟基单元。连接基团可为化学单元或化学键。多羟基单元可为无环或环状的。乳化剂可包含多个环状或无环多羟基单元。多羟基单元具有至少两个羟基基团(-OH基团)。优选地,多羟基单元包含可视情况直接连接到环状环或无环链的至少两个相邻的羟基基团。乳化剂通常为非氟化的。一般来讲,它们为非芳族的。优选地,它们为非离子的。在一个优选的实施方案中,它们为非氟化的、非芳族的、饱和的和非离子的。

[0068] 长链单元可包含4至40个碳原子。通常,这是基于烃链计的。它通常包含或由烃或(聚)氧烃链(即一次或多于一次插入有氧原子的烃链)组成。通常,长链单元是烷基链或(聚)氧烷基链,即一次或多于一次插入有氧原子以提供悬链醚官能的烃链。长链单元可为直链、支链或环状的,但优选为无环的。

[0069] 具有无环多羟基单元的乳化剂:

[0070] 在本公开的一个典型实施方案中,根据本公开的多羟基乳化剂包含至少一个为无环的多羟基单元。此类实施方案的示例包括由通式(I)表示的化合物:

[0071] R1-Li-R2 (I)

[0072] 其中R1表示长链单元,Li表示连接基团,并且R2表示无环多羟基单元。

[0073] R1为包含4至26个碳原子的直链或支链脂族残基,其中脂族残基的碳链可任选地插入有一个或多个悬链氧(醚)原子;R1优选为无环的。R1可为烷基或烯基基团,其中碳链可任选地插入有一个或多于一个悬链氧原子以形成醚或聚醚残基。任选地,烷基或烯基基团也可且另外被烷氧基或聚氧烷基基团取代。

[0074] Li选自包含一个或多个氮原子的连接基团(例如,包含氨基基团、酰胺基基团、亚磺酰胺基基团或偶磷基酰胺基的连接基团)、磷酸酯基团、膦酸酯基团、硫酸酯基团、磺酸酯基团或羧酸酯基团。优选地,Li表示包含一个或多个氮原子的连接基团。

[0075] R2表示具有直接键合到脂族残基的碳链的至少两个优选相邻的羟基基团(-OH基团)的无环脂族多羟基化基团。优选地,多羟基化基团R2包含4至36个碳原子。除羟基基团之外,多羟基化基团R2也可包含其它取代基,例如烷氧基或聚氧烷基取代基,但优选基团R2不包含羟基基团之外的取代基。R2可为直链或支链的。R2优选包含由式-(CHOH)n-表示的单元,其中n为2至8且包括8的整数。

[0076] 在根据无环实施方案的一些示例中,多羟基乳化剂为含氮表面活性剂并且可由下式(II)表示:

[0077] R1-Li-R2'-CH_2OH (II)

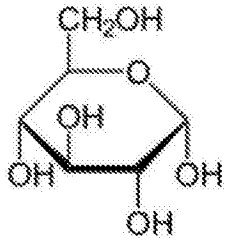
[0078] 其中R1如上参照式(I)定义,

[0079] R2'为无环多羟基化脂族基团。R2'可为无环的,且为直链或支链的,并且可包含3至20个碳原子,并且具有直接键合到所述碳链的至少两个优选相邻羟基基团,其中所述链还可插入有一个或多于一个悬链氧原子以引入醚或聚醚官能度。优选地,R2'包含单元-$(CHOH)_n$-,其中n为2至8且包括8的整数。

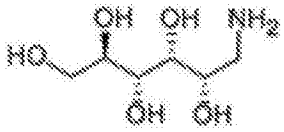
[0080] Li表示包含一个或多个氮原子的连接基团。优选地,Li表示氨基(-N(R)-)基团或酰胺基(-(C=O)N(R)-)基团,其中R表示氢或(直链或支链)烷基残基,其中该烷基残基可任

选地被一个或多个悬链氧原子(醚原子)取代。

[0081] 例如,可通过如例如描述于授予Connors等人的US 5,380,891(以引用方式并入本文)中所描述的使糖原胺(glycoamine)(提供多羟基单元)与官能化烷基或烯基(提供长链单元)反应,便利地获得如上所述的无环多羟基乳化剂。糖原胺可通过产生氨基官能化的开环糖(糖原胺)的还原糖的还原胺化获得。例如,可以这种方式将葡萄糖(图1)转化成相应的糖原胺(或葡糖胺,图2)

[0082] 

[0083] (图1;葡萄糖)

[0084] 

[0085] (图2;葡糖胺)

[0086] 糖原胺与被官能化以与糖原胺的胺基团反应的烷基(或烯基)反应来形成含氮连接基团,该含氮连接基团将烷基(或烯基)链连接至糖衍生的多羟基链。官能化烷基(或烯基)的典型官能团包括但不限于酸基团、酯基团,该酯基团包括酸酐基团和酰卤基团。合适官能化烷基(或烯基)的示例包括但不限于脂肪酸或脂肪酸酯。因此,式(I)和(II)中的残基R1可对应于脂肪酸R'COOH的烃部分R'。脂肪酸包括饱和的和不饱和的脂肪酸。饱和脂肪酸的示例包括但不限于辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萮酸、木蜡酸和蜡酸。不饱和脂肪酸的示例包括但不限于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、十六碳烯酸、油酸、反油酸、异油酸、亚油酸、反式亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、芥酸、二十二碳六烯酸。R1也可对应于官能化的脂族残基R"X的残基,其中X是以与糖原胺反应以形成连接基团的官能团,并且R"可表示包含一个或多个悬链氧原子的烷基或烯基残基,如例如(聚)乙氧基化物或(聚)丙氧基化物残基或它们的组合。

[0087] 在糖的还原胺化中,糖通常在还原条件下(例如,在烃的存在下,和任选地在如本领域已知的催化剂(如,例如雷尼镍)的存在下)与氨或烷基胺或烷氧基或聚氧烷基胺(RNH_2,其中R表示H或烷基、烷氧基或聚氧烷基基团)反应。典型示例描述于以引用方式并入本文的US 5,380,891中。可用于上述的反应中以制备糖原胺的优选糖包括但不限于葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖以及甘油醛。在一些实施方案中,高右旋糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆、高麦芽糖玉米糖浆也可用作原材料,但产生糖原胺的混合物。

[0088] 在本公开的一个优选的实施方案中,多羟基表面活性剂为酰胺基多羟化物。它们可由以下通式(III)表示:

[0089] $R^1-C(=O)-N(R^3)-Z$ (III)

[0090] 其中R^3为H或包含1至8个碳原子的直链或支链脂族残基,优选地,R^3为H或C_1-C_4烃基或羟基烃基,其中脂族残基的碳链可任选地插入有一个或多于一个悬链氧(醚)原子。R^3可为直链或支链的。合适羟基烃基基团的示例包括但不限于2-羟乙基、2-羟丙基、2-羟丁

基、3-羟丙基、3-羟丁基、4-羟丁基。在优选的实施方案中，R^3表示烷基基团，更优选选自甲基、乙基、丁基和异丁基的烷基基团。

[0091] 式(III)中的R^1如式(I)的R1进行定义。一般来讲，R^1表示包含5至31个碳原子的直链或支链脂族残基，优选C_5-C_{31}烃基部分。在一些实施方案中，R^1表示直链C_6至C_{20}烷基残基或烯基残基，优选C_7-C_{19}烷基部分或烯基部分，优选直链C_9-C_{17}烷基部分或烯基部分，并且更优选直链C_{11}-C_{19}烷基部分或烯基部分。通常，R^1可为脂肪酸RCOOH的烃部分R。脂肪酸包括饱和的和不饱和的脂肪酸。饱和脂肪酸的示例包括但不限于辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萮酸、木蜡酸和蜡酸。不饱和脂肪酸的示例包括但不限于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、十六碳烯酸、油酸、反油酸、异油酸、亚油酸、反式亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、芥酸、二十二碳六烯酸。R^1还可表示如上所述的烷基残基，该烷基残基包含一个或多个悬链氧原子，如例如乙氧基化物或丙氧基化物残基或它们的组合。

[0092] 在式(III)中，Z表示具有至少2个或至少3个直接键合到所述碳链的羟基基团的多羟基烃基部分。Z为无环的，并且可为直链的，但也可为支链的。除羟基基团之外，Z也可包含烷氧基或聚氧烷基基团，但优选仅包含羟基基团。Z可衍生自糖原胺(glycamine)，例如经受还原胺化反应以产生开环氨基官能化糖的还原糖。还原糖的示例包括但不限于葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖、木糖和甘油醛，包括它们的组合。在一些实施方案中，高右旋糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆、高麦芽糖玉米糖浆也可用作原材料，该原材料将产生糖原胺的混合物。

[0093] 在优选的实施方案中，Z包含由通式$-(CHOH)_n-$，更优选$-(CHOH)_n-CH_2OH$表示的无环单元，其中n表示2至8且包括8的整数。特定示例包括如下实施方案，其中Z选自由下列组成的无环基团：

[0094] $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$；

[0095] $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$；和

[0096] $-CH_2-(CHOH)_2-(CHOR")_m-(CHOH)_o-CH_2OH$；

[0097] 其中n为1至8且包括8，优选至5且包括5的整数；m和o为整数且包括0，其中m和o之和等于n-2，并且R"表示选自相同或不同烷氧基、聚氧烷基和(聚)羟基烷氧基或(聚)羟基聚氧烷基残基的取代基。具体示例包括但不限于1-脱氧葡糖基、2-脱氧葡糖基、2-脱氧果糖基、1-脱氧麦芽糖基、1-脱氧乳糖基、1-脱氧半乳糖基、1-脱氧甘露糖基、1-脱氧麦芽三糖基、2,3-二羟基丙基(得自甘油醛)等等。在一个优选的实施方案中，Z为葡糖基，更优选地，Z为

[0098] $-CH_2-(CHOH)_4-CH_2-OH$。

[0099] 在一些实施方案中，多羟化物为N-烷基葡糖胺(例如，N-甲胺)和脂肪酸或脂肪酸烷基酯(如例如描述于US 5,380,891中)的反应的反应产物。

[0100] 根据本公开的另一个实施方案，多羟基表面活性剂作为若干多羟基表面活性剂的共混物而存在。

[0101] 具有环状多羟基单元的多羟基乳化剂：

[0102] 在本公开的另一个实施方案中，多羟基乳化剂包含至少一个环状多羟基单元。此类乳化剂可为糖基的。糖基乳化剂通常基于已改性以包含至少一个长链单元的糖。环状乳化剂的长链单元可为无环的，并且可为直链或支链的。在一个典型实施方案中，长链单元包

含4至26个碳原子，例如8至22个碳原子或10至16个碳原子。链可一次或多于一次插入有悬链杂原子(包括O(氧)和N(氮)原子)但优选悬链氧原子，以形成醚或聚醚残基。长链单元通常包括烷基链，其可任选地包含一个或多个悬链杂原子，优选氧原子，并且可任选地包含取代基，包括烷氧基或聚氧烷基取代基。长链单元可经由连接基团直接地附接到多元醇单元。连接基团的示例包括但不限于醚、酯或酰胺基以及它们的组合。

[0103] 在一个典型实施方案中，长链单元附接到其的环状多元醇单元包含至少一个具有5个碳原子和如上所述一个杂原子(优选氧原子)的六元环。在另一个典型实施方案中，长链单元附接到其的环状多元醇单元包含至少一个具有4个碳原子和如上所述一个杂原子(优选氧原子)的五元环。在一个优选实施方案中，多元醇单元还包含至少两个或至少三个键合到碳环原子的相邻羟基基团(-OH基团)。环状多元醇单元最便利地为糖，并且乳化剂为糖基乳化剂。糖基乳化剂可包含单个环状多元醇(糖)单元或多个环状多元醇(糖)单元。根据本公开的这种实施方案的糖基乳化剂通常为糖，该糖经改性以包含长链单元，并且该糖形成糖基乳化剂的多元醇单元。在一些实施方案中，糖经改性，使得键合到糖的碳环原子的羟基基团的氢原子中的一个或多个被长链残基取代，由此使得在该长链残基和糖部分之间形成醚键、酯键或酰胺键。

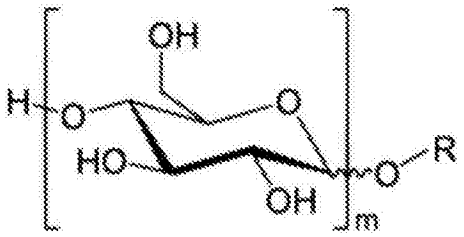
[0104] 糖基乳化剂可包含多于一个环状多元醇单元，这些多元醇单元可为相同或不同的。多元醇通常包含六元环，通常为吡喃糖环(五个碳原子和一个氧原子的六元环)。合适的糖基乳化剂包括但不限于烷基糖苷(其包括单糖苷和聚糖苷)。糖苷为经改性以包含非糖单元的糖分子。例如，烷基糖苷为经改性以包含烷基单元的糖。糖苷的糖部分的示例包括但不限于单糖和多糖。单糖包括戊糖和己糖。单糖的典型示例包括核糖、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、阿拉伯糖、木糖。聚糖苷包括低聚物，该低聚物包含2至10个糖单元，优选2至4个糖单元的相同或不同单糖，并且包括低聚糖，该低聚糖包括但不限于蔗糖、麦芽糖、乳糖、棉子糖和异麦芽糖。

[0105] 糖基乳化剂的具体示例包括但不限于烷基葡糖苷。烷基葡糖苷包括单葡糖苷(即具有经改性以包含烷基基团的单个葡萄糖部分的分子)、二葡糖苷(即具有两个葡萄糖部分的分子)和聚葡糖苷(即具有两个或更多个葡萄糖部分并且通常至多4个或甚至至多10个葡萄糖单元的分子)。

[0106] 糖苷可仅包含葡萄糖单元(在糖苷可被称为葡糖苷的情况下)但也可以包含其它糖的单元。糖部分可作为吡喃糖或作为吡喃糖的组合或吡喃糖和呋喃糖的组合而存在。糖部分也可作为呋喃糖或仅呋喃糖(呋喃糖是四个碳环原子和一个氧环原子的五元环)的组合以及它们的混合物(例如但不限于吡喃葡糖苷、呋喃葡糖苷、二-吡喃葡糖苷、二-呋喃糖苷、吡喃葡糖苷-呋喃葡糖苷等)而存在。优选地，所述糖苷为烷基葡糖苷。所述烷基葡糖苷可包含单个、多个、相同和不同的烷基残基作为如上所述的长链单元。烷基残基包括包含至少6个碳原子，优选至少8个碳原子的直链或支链的无环残基。在一个典型实施方案中，烷基链包含6至26个碳原子，或8至16个碳原子。烷基链为被取代的，其中取代基包括例如卤素(氟化物之外)或悬链(醚)氧原子，例如，长链部分可为(聚)氧烷基。烷基链优选地未被取代。葡糖苷可以是单葡糖苷、二葡糖苷或聚葡糖苷，即可包含一个、两个或至少两个葡萄糖单元，优选1至4个葡萄糖单元。

[0107] 图3表示(聚)糖苷的典型示例，其中m表示1且至多10的整数，优选地，m表示1、2、3

或4，并且R表示如上所述的长链单元。例如，R可表示直链或支链烷基、氧烷基、如上所述的聚氧烷基链。在图3中表示的糖单元是葡萄糖，并且所述化合物也可以被称为葡糖苷。如果R表示烷基基团，则在图3中表示的化合物将是烷基(聚)葡糖苷。如上所述，代替葡萄糖，也可使用其它糖或其它糖与葡萄糖的组合。

[0108] 

[0109] 图3;(聚)糖苷的示例

[0110] 根据本公开的一个具体实施方案，糖基乳化剂可作为糖基乳化剂的共混物而存在。共混物可包含不同链长度的糖基乳化剂，即，糖基乳化剂为具有不同链长度的群体的至少双峰组合物。例如，第一群体可包含具有6至10个碳原子的链，并且第二群体包含具有10至18个碳原子的链。此类多峰组合物可通过共混适当糖基乳化剂进行制备。共混物的示例包括这样的共混物，所述共混物包含约20重量％至50重量％的群体a)和20重量％至50重量％的群体b)，群体a)为包含具有6至10个碳原子的链长度的糖基乳化剂的群体，群体b)为包含具有10至18个碳原子的链长度的糖基乳化剂的群体。

[0111] 糖基乳化剂为可商购获得的。糖基乳化剂的合成描述于例如D.Geetha和R.Tyagi的《表面活性剂、去垢剂》，49(2012年)5，第417至427页(D.Geetha and R.Tyagi,Tenside Surf.Det.49(2012)5,pages 417to 427)。

[0112] 上述的非氟化多羟基乳化剂可在聚合之前被添加到反应混合物中。典型的量包括基于待产生的聚合物的总量计约0.0001重量％至2重量％。在一些实施方案中，非氟化多羟基乳化剂可以基于待产生的聚合物的量计约0.01重量％至约0.1重量％的量使用。在其它实施方案中，非氟化多羟基乳化剂的量为基于待产生的聚合物的量计约0.0001重量％至约0.001重量％。本公开的优点为：此类低量的非氟化多羟基乳化剂实现碘到聚合物中的良好插入以及有利的-CH_2I对-CH_2OH的比率，例如至少15或至少18的比率。较大量的非氟化乳化剂可降低碘的插入速率或至导致低分子量的含氟聚合物的链终止。

[0113] 在聚合过程中，优选地在非氟化多羟基乳化剂的总量的一部分已被预装之后，本文所述的非氟化多羟基乳化剂也可被间歇或连续添加。理想地，非氟化多羟基乳化剂的总量应不超过2重量％。在一些实施方案中，本文所述的非氟化多羟基乳化剂的量基于待产生的聚合物的量计不超过0.2重量％。待产生的聚合物的量为进料到聚合中的所有单体的总和。

[0114] 含I和/或Br的链转移剂

[0115] 优选地，在至少一种含碘和/或溴原子的链转移剂(CTA)的存在下进行根据本公开的聚合。链转移剂为能够与增长的聚合物链反应并且终止链增长的化合物。合适的链转移剂的示例包括具有式RP_x的那些物质，其中P为Br或I，优选I，R为具有1至12个碳原子的x价烷基或亚烷基基团，其任选地还可包含氯原子但优选包含氟原子。优选地，R为Rf，并且Rf为x价(全)氟烷基或(全)氟亚烷基。优选地，R(且还有Rf)具有1至12个碳原子，优选1至6个碳原子。通常，x为1或2。具体示例包括CF_2Br_2、$Br(CF_2)_2Br$、$Br(CF_2)_4Br$、CF_2ClBr、$CF_3CFBrCF_2Br$。

引入固化点端基的链转移剂的另外其它示例包括α-ω二碘烷烃、α-ω二碘氟烷烃和α-ω二碘全氟烷烃以及他们的碘溴同系物或溴等同物。α-ω表示碘或溴原子在分子的末端位置。此类化合物可由通式X-R-Y表示，其中X和Y彼此独立地为I或Br，优选地，X和Y均为I。R表示亚烷基单元，优选直链亚烷基单元，例如-$(CH_2)_n$-，或全氟亚烷基单元，优选直链单元，例如-$(CF_2)_n$-，其中n为1至2且包括它们的整数。具体示例包括二碘甲烷、α-ω二溴甲烷、α-ω二碘丁烷、α-ω二碘丙烷、α-ω二碘戊烷和α-ω二碘已烷、1,2-二碘全氟乙烷。

[0116] 通常，上述的I-CTA或Br-CTA可以基于聚合中使用的共聚单体的总量计约0.001重量％至5重量％，优选约0.1重量％至约0.5重量％的量使用。优选地，总量CTA可预装，即可在聚合之前添加到聚合体系中。优选地，总量CTA在从聚合开始(即，从引发剂被活化的时刻)0.5h内装载。在本发明的一个实施方案中，CTA以乳化形式添加。例如，5重量％至30重量％CTA的含水乳液可通过使含水CTA组合物在表面活性剂的存在下经受剪切力来制备。此类剪切力可通过使用匀化器或超声照射来供应。合适的表面活性剂包括上述非氟化乳化剂，但也可使用合适的其它非氟化乳化剂。可获得具有5wt％至30wt％CAT和具有200nm-1000nm的平均粒度(Z-平均值)的含水CTA乳液。此类乳液可稳定多于12h，例如至多24小时或48小时。

[0117] 除上述卤代链转移剂之外或作为上述卤代链转移剂的替代形式，可通过使用合适的卤代氧化还原引发剂体系将I和/或Br原子引入作为端基。可用的卤代氧化还原引发剂体系的示例包括自由基引发剂和卤代(I和或Br)盐等，如但不限于$X(CF_2)_nSO_2M$，其中n＝1至10(其中X为Br或I)。M表示一价金属，比如Na。另外，可在卤化物盐诸如金属卤化物或卤化铵的存在下进行引发和/或聚合，其中卤代物选自I和Br，包括(例如)溴化钾、溴化铵和碘化钾或碘化钠，以在氟化聚合物的末端碳原子处引入相应的卤离子。

[0118] 在本公开的一个优选实施方案中，链转移剂为含碘链转移剂，并且端基为碘端基。

[0119] 固化点单体(CSM)

[0120] 固化点单体，如上所述含碘和/或溴的CSM可在聚合过程中以未稀释或另选地用单体稀释的形式或以使用上述非氟化乳化剂或其它乳化剂的乳化形式间歇添加。CSM也可作为气溶胶引入釜中，或作为细微液滴喷洒到釜中。CSM的典型量包括基于使用的共聚单体的总量计约0.001重量％至5重量％，优选约0.1重量％至约0.5重量％的量。

[0121] 共聚单体和改性剂

[0122] 上述共聚单体可以如上所述的量使用。它们可连续或分批添加。

[0123] 如上所述的改性剂(如果存在)可在聚合期间添加。它们以如上所述的量添加，例如基于共聚单体的总重量计大于0重量％且至多1.4重量％，例如约0.1重量％至约0.8重量％，或约0.3重量％至约0.6重量％。

[0124] 聚合温度通常在约40℃至约150℃，优选约50℃至约100℃且包括它们的范围内。如本领域中的标准，进行反应和后处理(work up)以避免金属污染，例如通过使用纯水且对于聚合或后处理中的离子材料理想地使用铵离子而不是金属或碱金属离子。可连续或分批进行聚合。可进行聚合以产生多峰或单峰聚合物群体。聚合可进行以产生核壳粒子或不产生核壳粒子。为了产生核壳粒子，通常进行种子聚合作为第一步骤以产生核。在单独步骤中使壳聚合到核上。

[0125] 已发现本文所提供的方法导致碘或溴固化点端基从本文所述相应含碘和/或溴的

链转移剂增加的插入。这可从溴端基对氢氧端基的高比率看出。例如，通过本文所述的方法获得的可固化的含氟聚合物中的-CH_2I基团对-CH_2OH基团的比率可为至少10，优选至少15，或至少30。这是有利的，因为对于可用过氧化物固化的含氟聚合物希望具有大量碘端基，因其可增加聚合物的固化率并且也可导致固化聚合物的有利的机械性能，如例如压缩形变。末端固化点基团在固化反应中更易接近，并且大量固化点端基可促进聚合物的固化。在含水介质中自由基引发剂的使用导致形成极性端基，如-CH_2OH端基。含I或Br链转移剂导致-CH_2I端基，尤其是当使用部分氟化单体如VDF时。因此，-CH_2I对-CH_2OH端基的比率是对于给定聚合物而言碘插入聚合物中的指示。

[0126] 可产生具有高-CH_2I对-CH_2OH比率的可用过氧化物固化的含氟聚合物是本公开的方法的优点。本公开的另一个优点是可产生具有相对较小粒度的可用过氧化物固化的含氟聚合物。由于减小数量的极性羟基端基，当含氟聚合物作为大粒子存在时，聚合物在含水介质中变得更不稳定，并且更易于在含水介质中凝聚。通过使用本公开的方法可获得具有小粒子的可用过氧化物固化的含氟聚合物。例如，可通过本文所述的方法产生粒度(Z-平均值)为约20nm至约300nm，或约50nm至约250nm的含氟聚合物分散体。此类含氟聚合物分散体是相对稳定的，其允许聚合进行以形成高分子量的含氟聚合物。例如，在本公开的优选实施方案中，可获得具有大于30或甚至大于50的门尼粘度(在121℃下，ML1+10)(例如30至100，或50至90，或60至80的门尼粘度)的可用过氧化物固化的含氟聚合物。

[0127] 含氟弹性体组合物

[0128] 可通过上述方法获得的可固化的含氟聚合物可用于制备含氟弹性体组合物。所得的含水分散体通常经处理以分离所产生的含氟弹性体，例如通过凝聚，其可通过增加剪切力、通过骤冷或通过盐析而机械地进行。然后用(蒸馏的)水洗涤所分离的含氟聚合物若干次，并且干燥。将弹性体与一种或多种固化剂混合以产生含氟弹性体组合物。通常，含氟弹性体组合物为固体组合物。通常，它们包含可固化的含氟聚合物和一种或多种过氧化物固化体系。过氧化物固化体系通常包括有机过氧化物。过氧化物在活化时将引起氟化聚合物固化以形成交联的(固化的)含氟聚合物。合适的有机过氧化物为在固化温度下产生自由基的那些。特别优选的是在50℃以上的温度下分解的二烷基过氧化物或双(二烷基过氧化物)。在许多情况下，优选使用具有附接到过氧氧的叔碳原子的二叔丁基过氧化物。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。其它过氧化物可选自以下化合物，诸如但不限于二枯基过氧化物、过氧化二苯甲酸、过苯甲酸叔丁酯、α,α'-双(叔丁基过氧二异丙苯)和二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)-丁基]碳酸酯。一般来讲，每100份含氟聚合物中可使用约1份至5份的过氧化物。

[0129] 固化剂可存在于载体上，例如包含二氧化硅的载体。过氧化物固化体系还可包括一种或多种助剂。通常，助剂包括多不饱和化合物，其能够与过氧化物共同作用以提供有用的固化。这些助剂可以每100份含氟聚合物0.1份与10份之间，优选每100份含氟聚合物2份与5份之间的量添加。可用的助剂的示例包括氰脲酸三烯丙酯；异氰脲酸三烯丙酯；偏苯三酸三烯丙酯；三(甲基烯丙基)异氰脲酸酯；三(二烯丙基胺)-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)-四烷基邻苯二甲酰胺；(N,N,N',N)-四烯丙基丙二酰胺；三乙烯基异氰脲酸酯；2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷；N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺；邻苯二甲酸二烯丙酯和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰脲酸酯。特别可用的是

异氰脲酸三烯丙酯。

[0130] 可固化的含氟弹性体组合物还可包含酸受体。此类酸受体可为无机酸受体或者无机酸受体与有机酸受体的共混物。

[0131] 无机受体的示例包括氧化镁、氧化铅、氧化钙、氢氧化钙、二碱式磷酸铅、氧化锌、碳酸钡、氢氧化锶、碳酸钙、水滑石等。有机受体包括环氧化物、硬脂酸钠和草酸镁。特别合适的酸受体包括氧化镁和氧化锌。还可使用酸受体的共混物。酸受体的量通常将取决于所用酸受体的性质。通常，酸受体的用量为每100份氟化聚合物0.5份与5份之间。

[0132] 可固化的含氟弹性体组合物可包含另外的添加剂，诸如稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料以及通常用于含氟聚合物配混的加工助剂，前提条件是它们在预期的使用条件下具有足够的稳定性。添加剂的特定示例包括碳粒，如炭黑、石墨、煤烟。

[0133] 可固化的含氟弹性体组合物可通过在常规橡胶处理设备中混合氟化的聚合物、过氧化物固化组合物和任选添加剂进行制备，以提供固体混合物，即，包含另外成分的固体聚合物，在本领域中还称为“复合物”。这种混合成分以产生此类包含其它成分的固体聚合物组合物的方法通常被称为“配混”。此类设备包括橡胶磨、密炼机(诸如班伯里混合机)和混合挤出机。在混合期间，混合物的温度通常将不上升高于约120℃。在混合期间，将组分和添加剂均匀地分布于所得的氟化聚合物“复合物”或聚合物片中。然后，可将“复合物”挤出或压入模具(如，腔体或传递模)中，并且在模具中固化或转移到烘箱中，并且随后进行烘箱固化。在另选的实施方案中，固化可在高压釜中进行。固化通常通过对可固化的含氟弹性体组合物热处理而实现。在有效温度和有效时间下进行热处理，以形成固化的含氟弹性体。可通过检查含氟弹性体的机械和物理特性来测试最佳条件。通常，固化在大于120℃或大于150℃的温度下进行。典型的固化条件包括在160℃与210℃之间或者在160℃与190℃之间的温度下固化。典型的固化周期包括3分钟至90分钟。优选地，在压力下进行固化。例如，可施加10巴至100巴的压力。可应用后固化循环，以确保固化过程完全完成。可在170℃与250℃之间的温度下进行后固化，周期为1至24小时。

[0134] 在180℃下本文提供的可固化的含氟聚合物的固化起始时间(Ts2)通常小于1分钟。

[0135] 上述方法允许提供具有良好机械性能的固化含氟聚合物。已固化的含氟弹性体是本文所述的可固化的含氟聚合物与过氧化物固化体系的反应产物。此类交联聚合物可通过在固化过氧化物体系的存在下使可固化的含氟聚合物固化而获得。所得的固化含氟弹性体可具有良好的机械性能，这意味着它们可以具有以下特性的一个或多个或全部：

[0136] (i)至少100％，优选至少150％或甚至至少200％的断裂伸长率；

[0137] (ii)至少12MPa或至少15MPa，优选至少18MPa的拉伸强度；

[0138] (iii)至少30，优选至少40的肖氏硬度A。

[0139] 典型的实施方案的拉伸强度为至少12MPa或至少15MPa，肖氏硬度A为至少40，断裂伸长率为至少160％。

[0140] 可固化的含氟弹性体或已固化的含氟弹性体可用于制备成型制品。此类制品可通过提供可固化的含氟弹性体组合物并向可固化的组合物中添加另外的成分(诸如填料、颜料、增塑剂、润滑剂等等)来制备。典型的填料包括，例如，包含二氧化硅的材料或碳粒如炭黑、石墨、煤烟等等。例如，可通过使组合物在成型模具中固化或通过本领域已知的方法(例

如通过切割、冲模切割等等)使固化的组合物成型而将组合物成型为成型制品。

[0141] 成型制品包括,例如,管材、导管、软管、密封件、塞子、垫圈、扁平密封件或O形环等等。制品可被用作在内燃机中的部件、由内燃机驱动的车辆、轴封及其部件、密封件或阻隔材料或化学处理装置的连接器,尤其是在油气处理中,诸如储运容器,作为用于压缩或解压缩设备或阀的部件。

[0142] 本公开将通过以下实施例和特定实施方案列表另外说明。这些实施例和实施方案只是为了进行示意性的说明而提供,并且不意味着将本发明限制在其中。除非另外指明,上文和下文提供的重量%在每种情况下在视情况而定的最终聚合物或聚合物组合物中将合计达100重量%。当上文和下文中成分的百分比以摩尔%给出时,应当理解,所有成分的总和将合计达100摩尔%。

[0143] 实施例和测试方法

[0144] I含量:

[0145] 使用来自Enviroscience(杜塞尔多夫/德国(Düsseldorf/Germany))的ASC-240S自动采样器、Enviroscience AQF-2100F燃烧单元(软件:"NSX-2100,版本1.9.8";三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,LTD.)、Enviroscience GA-210气体吸收单元和Metrohm"881compac IC pro"液相色谱分析仪(软件:Metrohm"Magic IC Net 2.3")通过元素分析来确定碘含量。

[0146] $-CF_2-CH_2-I$对$-CF_2-CH_2-OH$的比率:

[0147] 从Bruker Avance 400(400MHz)仪器记录的^1H核磁共振(NMR)光谱估算[$-CF_2CH_2-I$]/[$-CF_2CH_2-OH$]的端基浓度比。将聚合物以通常50mg/ml的浓度溶解在丙酮-d6中,通常采用每个测量3000次扫描。使用四甲基硅烷(TMS)作为参考来记录化学位移δ,并且物理单位为每百万的份数(ppm)。在^1H NMR谱中含碘聚合物通常示出易于辨识的信号。在化学位移范围$4.10 \geq \delta \geq 3.65$ppm中的信号归于$-R_f-CF_2-CH_2-I$端基的质子。由于$^3J_{F-H}$偶合(15至19Hz),对于$-R_f-CF_2-CH_2-I$基团的质子的每个信号分成三重峰,并且它们的化学位移δ取决于倒数第二个单体单元R_f。对于在$-CF_2-CH_2-CF_2-CH_2-I$端基(VDF-VDF-I端基)中的末端质子的三重峰是最显著的信号之一。其中心在约δ3.87±0.05ppm(δ_{ref})处。对于在$-CF_2-CH_2-OH$端基中的两个亚甲基质子的三重峰位于0.08ppm+/-0.01ppm至δ_{ref}的右侧的位置处(即在$\delta=\delta_{ref}$-0.08ppm+/-0.01ppm处)。信号还可由其偶合常数($^3J_{F-H}$约13Hz)辨别。

[0148] 然后从0.20ppm至δ_{ref}的左侧开始直到0.07ppm至δ_{ref}的右侧的面积(即在$\delta=\delta_{ref}$+0.20ppm至δ_{ref}-0.07ppm处)整合$-R_f-CF_2-CH_2-I$基团的信号。例如,如果δ_{ref}在3.90ppm处,则在4.1ppm处开始直到3.83ppm处的信号被整合)。该面积(A_{CH2I})表示$-CF_2CH_2I$端基的浓度。

[0149] $-CF_2CH_2OH$端基的量通过整合$-CF_2-CH_2-OH$三重峰的中心信号的面积(A_{CH2OH})来确定。围绕三重峰的中心信号的两个附属信号的面积不包括在整合中,因为它们可(部分地)与来自$-CF_2CH_2I$端基的信号重叠。因此,三重峰的主要信号的整合仅给出对于$-CF_2CH_2OH$亚甲基质子信号的面积的一半。因此,[$-CF_2CH_2-I$]/[$-CF_2CH_2-OH$]端基的比率计算为:

[0150] $A_{CH2I}/2A_{CH2OH}$。

[0151] 玻璃化转变温度(Tg):

[0152] 可通过差示扫描量热法,例如使用TA仪器Q200调制式DSC,测量Tg。测量的条件为:-150℃至50℃的2℃-3℃/分钟的加热速率。调制振幅为在60秒期间+/-1℃每分钟。

[0153] 平均粒度：

[0154] 根据ISO 13321使用Malvern Autosizer 2c通过电子光散射测定聚合的聚合物粒子的平均粒度。平均粒度表示为Z-平均值。

[0155] 固体含量：

[0156] 根据ISO 12086重量分析确定固体含量(含氟聚合物含量)。未对非挥发性盐进行校正。

[0157] 加压固化和固化特性：

[0158] 可制备尺寸为150×150×2.0mm的样本片，用于通过在180℃和约100巴下加压15分钟而测定物理特性。后固化：

[0159] 可使经加压固化的样本片在180℃下在空气中暴露于热2h。在测试之前样本返回到大气压。采用孟山都流变仪(Monsanto Rheometer)测量固化特性(根据ASTM D 5289-93a在180℃下进行)，记录最小扭矩(ML)、最大扭矩(MH)和δ扭矩(其为MH和ML之间的差值)。扭矩值以英寸-磅记录。也要记录ML下的tg[δ]和MH下的tg[δ]。还要记录指示固化速度的参数，诸如Ts2(将扭矩增加超过ML两个单位所需的时间)；Tc50(将扭矩增加高于ML 50％的δ扭矩的时间)和Tc90(将扭矩增加高于ML 90％的δ扭矩的时间)，所有这些参数均以分钟来记录。

[0160] 硬度：

[0161] 可根据ASTM D 2240-85方法A借助A2型肖氏硬度计来测量样本的硬度。肖氏硬度A等级的记录单位为分。

[0162] 抗撕强度：

[0163] 可根据DIN 53507确定裤形抗撕强度。记录单位为kN/m。可根据DIN 53504(S2DIE)，使用配有1kN负荷传感器的Instron(TM)机械测试仪来确定断裂拉伸强度、断裂伸长率和在100％伸长率下的模量。所有测试均在200mm/分钟的恒定十字头位移速率下进行。

[0164] 扣状物的压缩形变：

[0165] 对可固化的组合物进行加压固化和后固化，以形成厚度为0.24英寸(6mm)的扣状物。根据ASTM 395方法B，测量扣状物样本的压缩形变。将结果记录为永久形变百分比，并且该结果是在25％变形下测量的。

[0166] 乳液实验：

[0167] 为了筛选含α-ω二碘全氟烷烃的制剂的乳化特性，制备四个样本，包含：10.0g二碘全氟丁烷链转移剂和38.66g蒸馏水。在实施例C1中，未添加乳化剂，在实施例C2中，添加1.66g的部分氟化聚醚酸(氟化乳化剂)，并且在实施例C3中，添加1.66g的HOSTAPUR SAS 30(仲烷基磺酸盐)。在参考实施例R1中，添加1.66g的GLUCOPON 600CSUP(烷基聚糖苷)。使混合物经受超声处理1分钟，然后测定混合物的粒度。在C1中，无乳液形成。在C2中，乳液具有1397nm的粒度(Z-平均值)，并且在C3中，乳液具有560nm的粒度。在R1中，乳液具有229nm的粒度并且保持稳定多于72小时。

[0168] 这些乳液实验显示本文所述的非氟化多羟基乳化剂在环境条件下的乳化能力。

[0169] 实施例1

[0170] 根据以下程序在48.5L总体积的配备有叶轮搅拌器系统的聚合釜中制备无定形$TFE_{9.9}/PMVE_{19.8}/VDF_{70.3}$三元共聚物。将无氧釜装入28.01去离子水、3.2g $Na_2S_2O_5$、5.0g的

Glucopon 600CS UP(购自西格玛奥尔德齐(Sigma Aldrich))的50％水溶液，与5g 1,4-二碘全氟丁烷。随后将此釜加热至80℃，将搅拌系统设置为240rpm，并且装入全氟甲基乙烯基醚(PMVE)至7.1巴绝对压力，装入偏二氟乙烯(VDF)至15.1巴绝对压力，再装入四氟乙烯(TFE)至17.0巴绝对反应压力。通过添加400ml的2.0％过硫酸铵(APS)水溶液引发聚合。在诱导期之后反应开始。接下来，保持80℃的反应温度，并通过以0.729的进料比PMVE(kg)/VDF(kg)和0.221的进料比TFE(kg)/VDF(kg)将TFE、VDF和PMVE进料到气相中，保持反应压力在17.0巴绝对压力。当达到250gVDF的进料时，使用气溶胶喷嘴从反应器的顶部缓慢进料100g PPVE-3和35g 1,4-二碘全氟丁烷的150g共混物。当已达到965gVDF进料时，完成共混物的进料。在每60分钟反应时间之后，将另一部分5ml 2.0％过硫酸铵水溶液(APS)添加到反应器中。继续VDF、TFE和PMVE的单体进料直到已达到3750g VDF的总进料(在365min之后)。然后关闭单体阀门，剩余单体反应降低压力至11.8巴，这花费30分钟。将反应器放空并用N_2清洗三次。在反应器的底部去除所得的具有20.6％的固体含量的聚合物分散体和具有95nm z-平均直径(根据动态光散射)的胶乳粒子。使3000ml分散体于-18℃下在冰箱中冷冻凝结过夜。在解冻之后，用去离子水在剧烈搅拌下将海绵状原料胶洗涤五次，然后于130℃下在烘箱中干燥12小时。所得的聚合物具有下表1中所列出的物理特性。

[0171] 表1

[0172]

特性	结果
比浓粘度(MEK,35℃)	65ml/g
ML(1+10),121℃	25
玻璃化转变温度	-30.8℃
通过元素分析的碘含量	0.22m/m％
$[-CF_2-CH_2-I]/[-CF_2-CH_2-OH]$	29

[0173] 参考实施例1:用氟化乳化剂的制备

[0174] 在与如上所述相同的条件下重复实施例1的聚合。作为唯一的不同之处，Glucopon 600CS UP表面活性剂被230g部分氟化乳化剂$CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2CH_2COONH_4$替代，其存在于具有30wt％的表面活性剂的水溶液中。单体进料周期花费410min以得到具有20.5wt％的固体含量和117nm的平均粒度的聚合物分散体。所得的聚合物具有下表2中所示出的特性。

[0175] 表2

[0176]

特性	结果
比浓粘度(MEK,35℃)	64ml/g
ML(1+10),121℃	24
玻璃化转变温度	-30.7℃
通过元素分析的碘含量	0.23m/m％
$[-CF_2-CH_2-I]/[-CF_2-CH_2-OH]$	32

[0177] 就所得的聚合物的特性而论时，此参考实施例与实施例1的比较示出，借助多羟基乳化剂的聚合比得上借助氟化乳化剂的聚合。

[0178] 参考实施例2:(不用任何乳化剂的制备)

[0179] 在与如上所述相同的条件下重复实施例1的聚合。作为唯一的不同之处，此处一点表面活性剂都没有使用。反应花费535min以获得具有14wt％的固体含量和482nm的平均粒度的聚合物分散体。所得的聚合物示出下表1中所列出的以下物理特性。

[0180] 表3

[0181]

特性	结果
比浓粘度(MEK,35℃)	34ml/g
ML(1+10),121℃	2
玻璃化转变温度	-30.9℃
通过元素分析的碘含量	0.17m/m％
[-CF_2-CH_2-I]/[-CF_2-CH_2-OH]	8

[0182] 实施例2

[0183] 可通过如下方法在双辊开炼机上制备含氟弹性体组合物：混合100份实施例1中的氟化聚合物、30份MT 990(填料)、1份酸受体(ZnO)、2.5份Trigonox 101-50D(得自AKZO的有机过氧化物)、4.3份Luvomaxx TAIC DL 70(得自莱曼沃斯公司(Lehmann&Voss)的70％在二氧化硅载体上的异氰脲酸三烯丙酯)和0.8份Struktol WS 280(来自Schill+Seilacher的基于有机硅化合物的加工助剂)。可根据本文所述描述的条件加压固化和后固化所述可固化的组合物。

[0184] 特定实施方案列表：

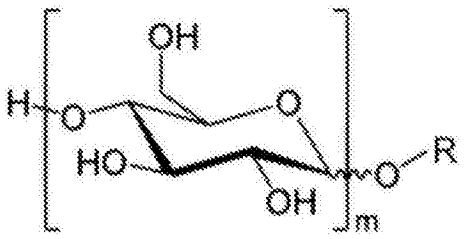
[0185] 1.制备可固化的含氟聚合物的方法，所述可固化的含氟聚合物包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和至少一种选自下列的全氟化单体：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟乙烯基醚(PAVE)、全氟烯丙基醚(PAAVE)或它们的组合，所述方法包括在自由基反应中使所述单体在含水介质中聚合，所述自由基反应包含一种或多种反应引发剂，一种或多种包含一种或多种选自碘、溴或它们的组合的卤素的链转移剂，以及一种或多种非氟化脂族多羟基乳化剂，所述非氟化脂族多羟基乳化剂包含至少一个具有至少两个相邻羟基基团的多羟基单元和至少一个包含4至40个碳原子的长链单元，并且其中在未添加氟化乳化剂的情况下进行所述聚合。

[0186] 2.根据实施方案1所述的方法，其中所述至少一个多羟基单元是环状的。

[0187] 3.根据实施方案1所述的方法，其中所述至少一个多羟基单元是环状的并且包含至少一个六元环或至少一个五元环。

[0188] 4.根据实施方案1所述的方法，其中所述多羟基乳化剂选自烷基糖苷和烷基聚糖苷。

[0189] 5.根据实施方案1所述的方法，其中所述多羟基乳化剂是符合下式的(聚)葡糖苷：

[0190] 

[0191] 其中m表示1至10的整数，并且R表示长链单元。

[0192] 6.根据实施方案5所述的方法，其中R表示可插入有一个或多个(醚)氧原子的烃链并且包含2至26个碳原子，优选8至22个碳原子。

[0193] 7.根据实施方案1所述的方法，其中所述至少一个多羟基单元是无环的。

[0194] 8.根据实施方案1所述的方法，其中所述至少一种非氟化脂族多羟基乳化剂由通式(III)表示：

[0195] $R^1-C(=O)-N(R^3)-Z$ (III)

[0196] 其中R^3为H或包含1至8个碳原子的直链或支链脂族残基，优选地，R^3为H或C_1-C_4烃基或羟基烃基，其中所述脂族残基的碳链可任选地插入有一个或多于一个悬链氧(醚)原子，并且其中R^1表示包含5至31个碳原子的直链或支链脂族残基，优选C_5-C_{31}烃基部分，并且Z表示具有至少2个或至少3个直接键合到所述碳链的羟基基团的无环多羟基烃基部分。

[0197] 9.根据实施方案8所述的方法，其中Z包含由通式$-(CHOH)_n-$，更优选$-(CHOH)_n-CH_2OH$表示的无环单元，其中n表示2至8且包括8的整数。

[0198] 10.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中在存在基于单体的总量计至多1.0重量％的改性剂下进行所述聚合，所述改性剂选自由以下通式表示的全氟化双烯醚：

[0199] $CF_2=CF-(CF_2)_n-O-(Rf)-O-(CF_2)_m-CF=CF_2$

[0200] 其中n和m彼此独立地为1或0，并且其中Rf表示可插入有一个或多个氧原子并且包含至多30个碳原子的全氟化的直链或支链的、环状或无环的脂族或芳族烃残基。

[0201] 11.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述链转移剂选自多碘烷烃、多碘氟烷烃或多碘全氟烷烃。

[0202] 12.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述链转移剂选自具有1至12个碳原子的α-ω二碘烷烃、α-ω二碘氟烷烃和α-ω二碘全氟烷烃。

[0203] 13.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中在含碘固化点单体的存在下进行所述聚合。

[0204] 14.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述可固化的聚合物包含14wt％至18wt％的VDF。

[0205] 15.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物包含基于所述聚合物的总重量计约0.1wt％至约0.6wt％的碘。

[0206] 16.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物具有至少15的$-CF_2CH_2I$对$-CF_2CH_2OH$基团的比率。

[0207] 17.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物具有至少15至50、或介于25与45之间的$-CF_2CH_2I$对$-CF_2CH_2OH$基团的比率。

[0208] 18.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物存在于含水分散体中并且具有约20nm至约300nm的Z-平均粒度。

[0209] 19.根据前述实施方案中任一项所述的方法，其中所述可固化的含氟聚合物具有约20至约80的门尼粘度(在121℃下，ML1+10)。

[0210] 20.一种可固化的含氟聚合物，所述可固化的含氟聚合物可由根据前述实施方案中任一项所述方法获得。

[0211] 21.根据实施方案20所述的可固化的含氟聚合物，所述可固化的含氟聚合物为含水分散体的形式。

[0212] 22.一种已固化的含氟聚合物，所述已固化的含氟聚合物通过使实施方案20所述的聚合物在过氧化物固定剂的存在下固化而获得。

[0213] 23.一种包含已固化的含氟聚合物的制品，所述已固化的含氟聚合物可通过使实施方案20所述的含氟聚合物固化而获得。

[0214] 24.一种组合物，所述组合物包含非氟化脂族多羟基乳化剂和可固化的含氟聚合物，所述可固化的含氟聚合物具有约20至约80的门尼粘度(在121℃下，ML1+10)；至少15、或介于15与50之间的-CF_2CH_2I对-CF_2CH_2OH基团的比率，并且其中所述可固化的含氟聚合物包含基于所述聚合物的总重量计约0.1wt％至约0.6wt％的碘，并且其中所述可固化的聚合物包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和至少一种选自下列的全氟化单体：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟乙烯基醚(PAVE)、全氟烯丙基醚(PAAVE)或它们的组合，并且其中所述一种或多种非氟化脂族多羟基乳化剂包含至少一个具有至少两个相邻羟基基团的多羟基单元和至少一个包含4至40个碳原子的长链单元，并且其中所述组合物不包含氟化乳化剂。

[0215] 25.根据实施方案24所述的组合物，其中所述聚合物包含14wt％至18wt％的偏二氟乙烯共聚单体。

[0216] 26.根据实施方案24或25所述的组合物，其中所述非氟化脂族多羟基乳化剂如实施方案2至9中任一项所定义。