

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780043009.9

[51] Int. Cl.

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08F 14/26 (2006.01)

C08F 14/18 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 23 日

[11] 公开号 CN 101541882A

[22] 申请日 2007.11.8

[21] 申请号 200780043009.9

[30] 优先权

[32] 2006.11.20 [33] US [31] 11/561,677

[86] 国际申请 PCT/US2007/084107 2007.11.8

[87] 国际公布 WO2008/063905 英 2008.5.29

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.20

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 沃尔那·M·A·格鲁塔特

罗伯特·E·埃格斯

[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 戚秋鹏

权利要求书 4 页 说明书 15 页

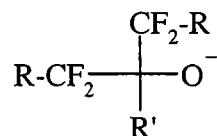
[54] 发明名称

包含双重固化水滑石的含氟聚合物组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种可固化的含氟聚合物组合物，其包含含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物；与含氮固化部位单体形成交联的催化剂；有机过氧化物；参与过氧化物固化的活性助剂；以及水滑石化合物。还提供了一种包含所述可固化的组合物的所述固化的含氟聚合物反应产物的制品，以及形成成形的制品的方法。

1. 一种可固化的含氟聚合物组合物，包含：
 - a) 含氟聚合物，其含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元；
 - b) 催化剂，其与所述含氮固化部位单体形成交联；
 - c) 有机过氧化物；
 - d) 活性助剂，其参与过氧化物固化；以及
 - e) 水滑石化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中与所述含氮固化部位单体形成交联的所述催化剂形成三嗪交联。
3. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中与所述含氮固化部位单体形成交联的所述催化剂选自脘、二脘、三脘、或四脘。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中与所述含氮固化部位单体形成交联的所述催化剂为催化剂组合物，所述催化剂组合物包括具有通式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_k\}^{(+)}_n$ 的化合物或其单独或作为混合物加入的前体，其中 R 选自 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_3-C_{20} 环烷基或环烯基、以及 C_6-C_{20} 芳基或芳烷基，此外其中 R 可以是非氟化的、部分氟化的或全氟化的， $\{R(A_n)\}^{(-n)}$ 为酸阴离子或酸衍生物阴离子，n 为所述阴离子中 A 基团的数量，Q 选自磷、氮、硫、砷和锑，每个 R' 独立地选自氢、和取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、以及 C_6-C_{20} 芳基或芳烷基。
5. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中 A 选自由下列物质组成的组： CO_2^- ； $-O^-$ ，其中 R 选自芳基或烷基、以及 $C_nF_{2n+1}CH_2-$ ，其中 n 选自 1 至 100； SO_3^- ； SO_2^- ； SO_2NH^- ； PO_3^- ； $CH_2OPO_3^-$ ； $(CH_2)_2PO_2^-$ ； $C_6H_4O^-$ ； OSO_3^- ； $SO_2NR'^-$ ； $SO_2NSO_2R'^-$ ；以及 $SO_2CRSO_2R'^-$ ，其中 R 和 R' 各自如权利要求 3 中所定义。
6. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中 $R(A_n)^n$ 由以下通式表示：



其中每个 R 独立地为 H、卤素、烷基、芳基、芳烷基、或环烷基，而且 R 还可以是卤化的、氟化的、或全氟化的，此外其中两个或更多个 R 和 R' 基团可以一起形成环，每个 R 基团可以独立地包含一个或多个杂原子，此外其中 R' 与 R 相同，但前提条件是 R' 不能是卤素。

7. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中 QR'_k 的前体选自由下列物质组成的组：苯基三甲基铵、四戊基铵、四丙基铵、四己基铵、四庚基铵、四甲铵、四丁基铵、三丁基苄基铵、三丁基烯丙基铵、四苄基铵、四苯基铵、二苯基二乙氨基铵、三苯基苄基铵、8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯鎓、苄基三(二甲基氨基)磷鎓和双(苄基二苯基磷)亚胺鎓。
8. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中 QR'_k 的前体选自由下列物质组成的组：四甲基磷鎓、三丁基烯丙基磷鎓、三丁基苄基磷鎓、二丁基二苯基磷鎓、四丁基磷鎓、三丁基(2-甲氧基)丙基磷鎓、三苯基苄基磷鎓和四苯基磷鎓。
9. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中 R(A)_n 的前体的通式选自由下列组成的组： RCOOM 、 ROSO_3M 、 RSO_3M 和 ROM ，其中 M 选自氢、碱金属、或碱土金属。
10. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中 R(A)_n 为 $^{(-)}\text{OOC}-(\text{CX}_2)_t-\text{COO}^{(-)}$ ，其中 t 为 0 至 10，并且每个 X 独立地选自 H、F 和 Cl。
11. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中与所述含氮固化部位单体形成交联的所述催化剂为生成氨的化合物。
12. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中与所述含氮固化部位单体形成交联的所述催化剂为有机锡化合物。
13. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述含氮固化部位单体包含含腈单体。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中参与过氧化物固化的所述活性助剂选自: 氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三(甲基烯丙基)酯、三(二烯丙基胺)-均三嗪、磷酸三烯丙酯、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、六烯丙基磷酰胺、N,N,N',N'-四烷基四邻苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺、异氰尿酸三乙基酯、2,4,6-三乙基甲基三硅氧烷、三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯、1,3,5-三乙基环己烷、四乙基硅烷、四烯丙基硅烷、以及它们的组合。
15. 根据权利要求 1 所述的组合物, 还包含热解二氧化硅。
16. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中参与过氧化物固化的所述活性助剂选自由以下通式表示的活性助剂: $\text{CH}_2=\text{CHR}_f\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 R_f 为氟化的 C_1 至 C_{10} 直链亚烷基、支链亚烷基、亚环烷基、或氧化烯。
17. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其中 R_f 是全氟化的。
18. 根据权利要求 1 所述的组合物, 还包含氟塑料, 所述氟塑料包含含氮固化部位和衍生自一个或多个氟化单体的单元。
19. 根据权利要求 18 所述的组合物, 其中所述氟化单体选自由全氟烯烃、全氟乙烯基醚以及它们的组合所组成的组。
20. 一种可固化的含氟聚合物组合物, 包含:
 - a) 含氟聚合物, 其含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元;
 - b) 固化剂, 其与所述含氮固化部位单体形成交联;
 - c) 有机过氧化物;
 - d) 活性助剂, 其参与过氧化物固化; 以及
 - e) 水滑石化合物。
21. 根据权利要求 20 所述的组合物, 其中与所述含氮固化部位单体形成交联的所述固化剂选自双氨基苯酚和双酰氨基脒。
22. 一种制品, 包含以下物质的固化的含氟聚合物反应产物:
 - a) 含氟聚合物, 其含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元;
 - b) 催化剂, 其与所述含氮固化部位单体形成交联;

- c) 有机过氧化物;
 - d) 活性助剂, 其参与过氧化物固化; 以及
 - e) 水滑石化合物。
23. 一种形成固化的制品的方法, 包括:
- a) 将含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物和与所述含氮固化部位单体形成交联的催化剂、有机过氧化物、参与过氧化物固化的活性助剂、以及水滑石化合物混合以形成可固化的组合物;
 - b) 使所述可固化的组合物成形, 以形成成形的组合物;
 - c) 在固化温度下固化所述成形的组合物; 以及
 - d) 可任选地在高于所述固化温度的温度下后固化所述成形的组合物。
24. 一种形成固化的制品的方法, 包括:
- a) 将含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物和与所述含氮固化部位单体形成交联的催化剂、有机过氧化物、参与过氧化物固化的活性助剂、以及水滑石化合物混合以形成可固化的组合物;
 - b) 固化所述可固化的组合物以得到固化的组合物;
 - c) 使所述固化的组合物成形; 以及
 - d) 可任选地在高于所述固化温度的温度下后固化所述成形的组合物。

包含双重固化水滑石的含氟聚合物组合物

发明内容

本发明涉及可固化的含氟聚合物组合物，其包括含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物；与含氮固化部位单体形成交联的催化剂；有机过氧化物；参与过氧化物固化的活性助剂；以及水滑石化合物。

在另一方面，本发明涉及一种包括固化的含氟聚合物反应产物的固化的制品，其中所述反应产物是由四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元构成的含氟聚合物、与含氮固化部位单体形成交联的催化剂、有机过氧化物、参与过氧化物固化的活性助剂反应而得。所述组合物还包含水滑石化合物。

在另一方面，本发明涉及固化含氟聚合物的方法。含氟聚合物包含四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元。所述方法包括使含氟聚合物、与含氮固化部位单体形成交联的催化剂、有机过氧化物、参与过氧化物固化的活性助剂、以及水滑石化合物进行反应。

在另一方面，本发明涉及形成成形的制品的方法，包括将含有四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物和与含氮固化部位单体形成交联的催化剂、有机过氧化物、参与过氧化物固化的活性助剂、以及水滑石化合物混合以形成可固化的组合物。该方法还包括使所述可固化的组合物成形，以形成成形的组合物，然后在固化温度下固化成形的组合物。所述方法还可以可任选地包括在高于固化温度的温度下后固化成形的组合物。

在另一方面，本发明涉及可固化的含氟聚合物组合物，其包括包含四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元的含氟聚合物；与含氮固化部位单体形成交联的固化剂；有机过氧化物；参与过氧化物固化的活性助剂；以及水滑石化合物。

本发明的一个目的是提供具有改善的耐化学性，尤其是在高温的水和蒸汽中具有改善的（即降低的）体积溶胀的固化含氟弹性体组合物。本发明的另一个目的是提供比没有水滑石的类似制剂具有改善的耐压缩变形和在高温的水和蒸汽中具有更低体积溶胀的固化含氟弹性体组合物。本发明的另一个目的是提供可应用于包括化学品处理（如泵、软管、垫圈等密封件）在内的多个行业的材料。

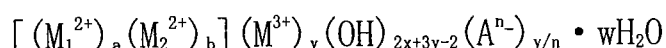
下面的描述说明了本发明实施例的细节。通过这些描述以及实例和权利要求书，本发明的其他特征、目的和优点将显而易见。

具体实施方式

本发明使用的水滑石化合物可以包括任何天然或合成的水滑石化合物或它们的混合物或等同物。尤其适用的水滑石化合物为合成或天然来源的Mg和/或Al碳酸氢根矿物质。天然化合物的例子包括水滑石 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和水滑石群组中的化合物，例如：碳酸镁铬矿 $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；碳酸镁铁矿 $\text{Mg}_6\text{Fe}(\text{III})_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；羟碳锰镁石 $\text{Mg}_6\text{Mn}(\text{III})_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等。

水滑石化合物也可以是合成水滑石化合物。合成水滑石化合物的例子包括： $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （天然水滑石，可以合成制备）、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$ 、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、以及 $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ 。市售的合成水滑石包括（例如）可以商品名DHT-4A™、DHT-4V™、和ZHT-4A™得自Kisuma Chemicals BV, Veendam, Netherlands；以及可以Hycite™ 713得自Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland的水滑石。

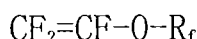
可用于本发明的水滑石化合物还包括其他实施例中的用下列化学式表示的水滑石化合物：



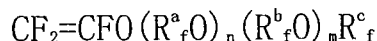
其中 M_1^{2+} 表示选自由 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 组成的组的至少一种二价金属； M_2^{2+} 表示选自由 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 组成的组的至少一种二价金属； M^{3+} 表示三价金属离子； A^n 表示 n 价阴离子，例如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 CH_3COO^- 、草酸二价阴离子或水杨酸阴离子； a 和 b 各自独立地表示 0 至 10 的值， x 表示 $a+b$ 的和，值为 1 至 10， y 表示 1 至 5 的整数， w 表示实数。

水滑石化合物通常用于含氟聚合物层，该化合物的含量按含氟弹性体的量计为 0.3 至 20 重量%，优选地在 0.5 至 10 重量%之间。

合适的含氟聚合物包含四氟乙烯、全氟(脂肪族乙烯基)醚和含氮固化部位单体的共聚单元。全氟(脂肪族乙烯基)醚包括(例如)与以下通式相对应的那些：

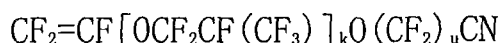
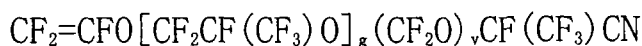
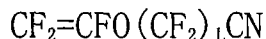
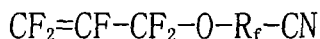


其中 R_f 表示含有一个或多个氧原子的全氟化脂族基团。具体的全氟(脂肪族乙烯基)醚包括与以下化学式相对应的那些：



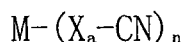
其中 R_f^a 和 R_f^b 为 1 至 6 个碳原子的不同的直链或支链全氟亚烷基， m 和 n 各自独立地为 0 至 10， R_f^c 为 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。全氟(脂肪族乙烯基)醚的具体例子包括全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)、全氟(正丙基乙烯基)醚(PPVE-1)、全氟-(2-丙酰氧丙基乙烯基)醚(PPVE-2)、全氟-(3-甲氧基-正丙基乙烯基)醚、 $CF_2=CF-OCF_2-O(CF_2)_nCF_3$ (其中 n 为 0 至 6)、以及 $CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ 。

本文所述的含氟聚合物还包含含氮固化部位单体或含氮固化部位单体的组合。此类含氮固化部位单体包括含脒基的固化部位单体，可用于聚合反应方法中以增加含氟聚合物中脒基数量。具体的含脒基固化部位单体包括含脒氟化烯烃和含脒乙烯基醚，例如：



关于上述化学式，其中 L 为 2 至 12；g 为 0 至 4；k 为 1 至 2；v 为 0 至 6；u 为 1 至 4。R_f 为全氟亚烷基或二价全氟醚基。此类单体的例子包括（例如）全氟（8-氰基-5-甲基-3,6-二叠氮-1-辛烯）、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 、和 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 。通常将 0.1 至约 5 摩尔%的此类化合物作为固化部位单体掺入到含氟聚合物中。在一些实施例中，单体的掺入量为 0.2 至约 4 摩尔%，甚至为 1.3 至 2 摩尔%。

本文所述的含氟聚合物还可以包含腈端基。可以通过在氟化单体自由基聚合的初始阶段使用含腈盐或假卤素，在含氟聚合物上形成腈端基。适于聚合反应的含腈基盐包括那些在盐的阴离子中具有腈基的盐，尤其是具有以下化学式的盐：



其中 M 表示包括金属阳离子或铵在内的一价或多价阳离子。X 为 O、S、Se 或 N；a 为 0 或 1；n 为阳离子的化合价。合适的阳离子 M 包括有机（如四烷基铵阳离子）和无机阳离子。尤其可用的是铵和金属阳离子，金属阳离子包括单价阳离子，例如钠和钾，以及二价阳离子，例如钙和镁。钾盐的例子包括氰化钾、氰酸钾和硫氰酸钾。

提供含氟聚合物中腈端基的其他方法包括在存在脱水剂的情况下将包含在含氟聚合物链中的酰胺基转换为腈基，如美国专利 No. 6,841,625 中所述。作为另外一种选择或者除此之外，全氟烷基碘代腈可以在自由基聚

合反应中用作链转移剂，从而得到腈端基，如美国专利 No. 6, 166, 157 中所述。

另外，可以用假卤素含腈化合物提供腈端基。假卤素含腈化合物为具有一个或多个腈基，而且与其中腈基被卤素原子置换的化合物表现相似的化合物。因此称为术语“假卤素”。用于聚合反应的假卤素含腈化合物的具体例子包括 NC-CN、NC-S-S-CN、NC-Se-Se-CN、NC-S-CN、NC-Se-CN、Cl-CN、Br-CN、I-CN、和 NC-N=N-CN。

含腈基盐和/或假卤素化合物的量通常相对于聚合反应引发剂的量选定。选择的比率使得根据傅立叶红外变换测定方法（如授予 Grootaert 等人的美国专利 6, 825, 300 B2 所述）测得的腈端基含量为至少 0.0002，至少 0.0004，或甚至至少 0.0001。通常包含在腈盐和假卤素化合物中的腈基与引发剂的摩尔比为 10:1 至 1:100，或者甚至 2:1 至 1:50。

在一些实施例中，当需要弹性体时，含氟聚合物将被固化。含氟聚合物可以以任何能使含氟聚合物链彼此连接从而形成三维网络的方式固化。此类组分可以包括与含氮固化部位单体形成交联的催化剂、有机过氧化物、以及参与过氧化物固化的活性助剂。在一些实施例中，与含氮固化部位单体形成的交联为三嗪交联。

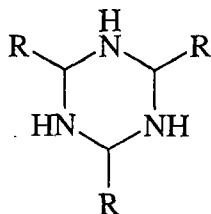
形成三嗪交联的催化剂包括在环境条件下为固体或液体，但在固化条件下会引起交联形成的化合物。此类化合物包括（例如）由以下化学式表示的含金属化合物：



其中 A^{w+} 为金属阳离子，例如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 、和 Ni^{2+} ； w 等于金属阳离子的化合价； Y^{w-} 是抗衡离子，通常为卤离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根等； v 为 1 至约 7 的整数。此类催化剂也包括其他生成氨的化合物，例如尿素；六亚甲基四胺（乌洛托品）；氨基甲酸酯； $HCF_2CF_2CH(CH_3)OCONH_2$ ；盐酸脲；硫脲；酰胺，例如酞酰胺；具体的金属胺络合物，例如水合硫酸四氨铜(II)；氨-路易斯酸加合物；酰胺，例如草氨酸；缩二脲；未取代的脘，例如甲脘、甲脘盐酸盐和甲脘乙酸盐；有机或无机酸的铵盐，以及 EP

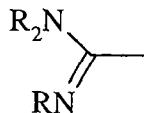
1,112,311 (MacIachlan 等人) 中所述的其他化合物。生成氨的化合物可以(例如)在 40 至 330°C 之间,例如 90 至 220°C 之间分解,产生氨气。

可形成三嗪交联的其他可用的催化剂包括取代和未取代的三嗪衍生物,例如以下列化学式表示的那些:



其中每个 R 独立地为氢、或含有 1 至约 20 个碳原子的取代或未取代的烷基、芳基或芳烷基。具体的三嗪衍生物包括六氢-1,3,5-均三嗪和乙醛合氨三聚体。

在其他实施例中,可形成三嗪交联的催化剂包括具有通式 $X-Y(-Z)_n$ 的化合物。在该化学式中, X 为以化学式 I 表示的部分:



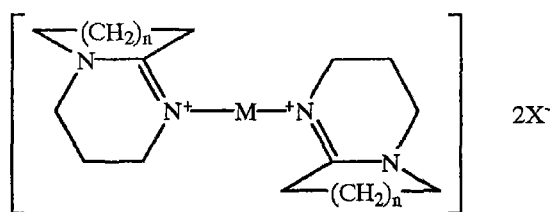
其中每个 R 独立地为 H、任意取代的烷基、烯基、芳基、烷芳基或烯芳基; Y 为化学键或多价连接基; Z 为 H 或具有化学式 I 的部分,其可以与 X 相同或不同, n 为 1 至 3 的整数。也就是说,在这些实施例中,催化剂可以包括脘、双脘、三脘、或四脘。此外,含脘的固化剂可以包含 XYZ_n 物质的盐,或者可以单独地或作为混合物提供 XYZ_n 物质的盐的前体。当使用盐时,阴离子可以包括(例如)全氟化的羧酸盐阴离子,例如全氟己二酸酯。

其他催化剂实施例包括(例如)具有化学式 $R^1C(OR^2)=NH$ 的亚氨酸酯及其盐,其中 R^1 和 R^2 独立地为取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R^1 和 R^2 各自可以具有 1 至 20 个碳原子。取代的 R^1 和 R^2 基团中的取代基的例子包括卤素(如氯、氟、溴、和碘)、氰基、烷氧基、和羧基。此外,碳原子中的一个或多个可以被例如氧或氮等杂原子取代。可用基团的具体

例子包括氟代烷基（如 C₁ 至 C₂₀ 氟代烷基）、全氟烷基（如 C₁ 至 C₂₀ 全氟烷基）、以及全氟聚醚基，例如美国专利 5,266,650 中所述的基团。在特定实施例中，R¹ 为全氟烷基，R² 为 C₁ 至 C₁₀ 烷基。在其他实施例中，R¹ 可以被第二亚氨酸酯基团（即 -C(OR³)=NH 基团）取代。亚氨酸酯可以（例如）其 HCl 盐的形式、或用作另一种无机或有机酸的盐使用。亚氨酸酯催化剂的含量可以在 0.05 至 10 份亚氨酸酯/100 份含氟聚合物（按重量计）(phr) 之间变化，尤其是在 0.1 至 5phr 之间。

在其他实施例中，与含氮固化部位单体形成交联的催化剂具有通式 $R_1R_2R_3N \cdot HA$ ，其中 HA 基团是酸，每个 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为相同或不同的 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{20} 环状或杂环基团、 $R_f(CH_2)_x-$ ，其中 R_f 为 C_1 至 C_8 直链或支链的氟烷基、环烷基、或烷氧基， x 为 1 至 4，或是连接到另一个 R 基团的键，从而使氮键合在亚氨基或杂环基团上或成为其一部分。可以连接两个或更多个 R 基团以形成可任选地包含杂原子的环状、二环或芳族基团。此类催化剂的具体例子在（例如）美国专利 6,794,457（Grootaert 等人）中有所描述。

与含氮固化部位单体形成交联的催化剂的其他实施例还包括二价金属胺络合物, 例如美国专利 6,657,012 (Grootaert 等人) 中所述的那些。二价金属胺络合物包括具有以下通式的那些:



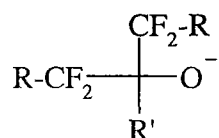
其中 M 为二价金属，X 为阴离子基团，n 为 2 至 6 的数。

在其他实施例中，与含氮固化部位单体形成三嗪交联的催化剂是这样的催化剂组合物：包括具有通式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_k^{(+)}\}_n$ 的化合物或其单独或作为混合物加入的前体。在通式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_k^{(+)}\}_n$ 中，R 选自 C^1-C_{20} 的烷基、 C_2-C_{20} 的烯基、 C_3-C_{20} 的环烷基或环烯基、以及 C_6-C_{20} 的芳基或芳烷基，其可以是非氟化的、部分氟化的或全氟化的， $\{R(A)_n\}^{(-n)}$ 为酸阴离子或酸的衍生

物阴离子, n 为阴离子中 A 基团的数量。Q 选自磷、氮、硫、砷、和锑, 每个 R' 独立地选自氢、和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、以及 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基。

在其他实施例中, 对于上述催化剂组合物而言, A 选自由以下化合物组成的组: CO_2^- ; $-O^-$, 其中 R 选自芳基或烷基; $C_nF_{2n+1}CH_2^-$, 其中 n 选自 1 至 100; SO_3^- ; SO_2^- ; SO_2NH^- ; PO_3^- ; $CH_2OPO_3^-$; $(CH_2)_2PO_2^-$; $C_6H_4O^-$; OSO_3^- ; $SO_2NR'^-$; $SO_2NSO_2R'^-$; 以及 $SO_2CRSO_2R'^-$, 其中 R 和 R' 分别如上文定义。

在一些实施例中, $R(A_n)^n$ 以下列通式表示:



其中每个 R 独立地为 H、卤素、烷基、芳基、芳烷基、或环烷基, 而且 R 还可以是卤化的、氟化的或全氟化的, 另外其中两个或更多个 R 和 R' 基团可以一起形成环, 而且每个 R 基团可以独立地包含一个或多个杂原子, 此外其中 R' 与 R 相同, 但前提条件是 R' 不能是卤素。

在催化剂组合物的其他实施例中, QR'_k 的前体选自由下列物质组成的组: 苯基三甲基铵、四戊基铵、四丙基铵、四己基铵、四庚基铵、四甲基铵、四丁基铵、三丁基苄基铵、三丁基烯丙基铵、四苄基铵、四苯基铵、二苯基二乙氨基铵、三苯基苄基铵、8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯鎓、苄基三(二甲基氨基)磷鎓、和双(苄基二苯基磷)亚胺鎓。

在催化剂组合物的其他实施例中, QR'_k 的前体选自由下列物质组成的组: 四甲基磷鎓、三丁基烯丙基磷鎓、三丁基苄基磷鎓、二丁基二苯基磷鎓、四丁基磷鎓、三丁基(2-甲氧基)丙基磷鎓、三苯基苄基磷鎓、和四苯基磷鎓。

在催化剂组合物的其他实施例中, $R(A)_n$ 的前体的通式选自由下列组成的组: $RCOOM$ 、 $ROSO_3M$ 、 RSO_3M 、和 ROM , 其中 M 选自氢、碱金属、或碱土金属。催化剂组合物的其他例子包括那些其中 $R(A_n)$ 为 $^{(-)}OOC-(CX_2)_t-COO^{(-)}$ 的组合物, 其中 t 为 0 至 10, 每个 X 独立地选自 H、F、和 Cl。

在另外的实施例中，与含氮固化部位单体形成三嗪交联的催化剂可以是有机锡化合物（例如四苯基锡）以及本领域已知的可充当催化剂的其他实施例。

在一些实施例中，水滑石有助于催化三嗪交联的形成。在此类实施例中，水滑石起到助催化剂的作用，其中也加入了上文所述的另外的催化剂。在某些情况下，水滑石也可以用作提供良好耐水溶胀性的填充剂。

本文所述的含氟聚合物组合物可以包含参与含氮固化部位固化的固化剂，所述固化剂可取代与含氮固化部位单体形成交联的催化剂或和催化剂并存。这些固化剂包括（例如）双氨基苯酚和双酰氨基脒。

含氟聚合物也可以用一种或多种过氧化物固化剂连同与含氮固化部位单体形成交联的催化剂一起来进行固化。合适的过氧化物固化剂通常为那些在固化温度下生成自由基的固化剂。具体的例子是二烷基过氧化物和双（二烷基过氧化物），它们都在高于约 50°C 的温度分解。具体的例子包括叔丁基过氧化物，其具有连接到过氧基氧原子上的叔碳原子。此类过氧化物是 2,5-二甲基-2,5-(叔丁基过氧基)己炔-3 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。其他的过氧化物可选自诸如过氧化二异丙苯、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、*a, a'*-双(叔丁基过氧基二异丙苯)和二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)-丁基]碳酸酯之类的化合物。在一些实施例中，每 100 份全氟弹性体中使用约 3 份过氧化物。

含氟聚合物组合物还可以包含可固化含氟弹性体制剂中使用的任何其他物质。例如，组合物还可以包含参与过氧化物固化的活性助剂。在一些实施例中，活性助剂可以包含能够与过氧化物一起提供可用的含氟聚合物固化的多不饱和的化合物。此类活性助剂的加入量通常为 0.1 至 10 份/100 份含氟聚合物，例如 1 至 5 份/100 份。可参与过氧化物固化的活性助剂的例子包括氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三(甲基烯丙基异氰尿酸酯)、三(二烯丙基胺)-均三嗪、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'*-四烯丙基丙二酰胺；异氰尿酸三乙基酯、2,4,6-三乙基甲基三硅氧烷、三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯、1,3,5-三乙基环己烷、四烯基硅烷、和四烯丙基硅烷。其他可用的活性助剂包括在 EP 0,661,304 A1、EP 0,784,064 A1、和 EP 0,769,521 A1

中所述的双烯烃，包括具有通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}_f\text{CH}=\text{CH}_2$ 的双烯烃，其中一个或多个 H 原子可以被卤原子（例如氟）置换， R_f 为 C_1 至 C_{10} 直链或支链的并且至少部分氟化的亚烷基、亚环烷基、或氧化烯。同样地，包含 $\text{CH}_2=\text{CHR}_f$ 侧基的聚合物也可以用作固化剂。此类固化剂在（例如）美国专利 No. 5, 585, 449 中有所描述。

在一些实施例中，使用活性助剂的混合物或组合与使用单一的活性助剂相比效果有所改善。例如，与单独使用异氰尿酸三烯丙酯相比，四丙稀硅烷与异氰尿酸三烯丙酯的混合物可以提供更好的加工性能（如脱模）。

本文所述的含氟聚合物组合物还包括添加剂，例如炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填充剂、热解二氧化硅（如可得自 Degussa, Parsippany, NJ 的 Aerosil[®] R-972）、全氟聚醚、以及加工助剂，所有这些添加剂都是含氟聚合物化合所常用的，前提条件是填充剂要在预期使用环境下具有足够的稳定性。

炭黑填充剂通常可用于影响组合物的诸如模量、抗拉强度、伸长率、硬度、耐磨性、传导性、和可加工性等性能。炭黑的例子包括被称为 N-991、N-990、N-908、和 N-907 的 MT 炭黑（中粒子热裂炭黑）；FEF N-550；和大粒度炉黑。当使用大尺寸颗粒炭黑时，每 100 份含氟聚合物使用 1 至 70 份的填料通常就足够了。

在一些实施例中，与只具有过氧化物固化或只具有含氮固化部位单体固化的组合物相比，本文所述的双重固化系统（即含氮固化部位单体交联和过氧化物固化）可提高交联密度，并因此改善诸如耐压缩变形、耐化学性和/或耐热性等性能。以前发现，至少与过氧化物固化的组合物相比，含氮固化部位单体交联，尤其是三嗪交联在高温的水和蒸汽环境下是不稳定的。本发明的发明人发现，在双重固化系统中加入水滑石可以实现（例如）三嗪交联的有益效果（例如低压缩变形），同时降低常常与三嗪交联弹性体相关的不利的水不稳定性。

本文所述的含氟聚合物组合物是可固化的，可以通过混合一种或多种含氟聚合物、与含氮固化部位单体形成三嗪交联的催化剂、有机过氧化物、参与过氧化物固化的活性助剂、以及水滑石化合物来制备。也可以添加任何其他所需的添加剂。可以在常规的橡胶加工设备中进行混合。可以

将所需量的配混成分添加到未硫化的含氟聚合物中，并使用任何常用的橡胶混炼设备进行充分混合或配混，所述混合设备例如为密炼机、开炼机或任何其他方便的混合设备。在混合过程中，混合物的温度通常不应超过约120℃。在混合过程中，优选地将组分均匀地分布在全部组合物中。

本文描述的含氟聚合物组合物包括这样的组合物，其包含能够固化形成含氟弹性体的含氟聚合物树胶和具有含氮固化部位的氟塑料聚合物的混合物。在此类实施例中，氟塑料可以包括含氮固化部位和衍生自一个或多个氟化单体的单元。这些组合物还可以用来提供固化的、成形的制品和乳胶共混物。含氮固化部位可以通过（例如）上文所述的含氮固化部位单体来提供。在特定实施例中，所述一个或多个氟化单体选自由下列物质组成的组：全氟烯烃（例如四氟乙烯、六氟丙烯等）、全氟乙烯基醚（例如全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基乙烯基醚等）以及它们的组合。

然后混合物可以进行加工和成形，例如通过挤出（如形成膜、管或软管的形状）或模制（如形成薄片或O形环）。然后可以加热成形的组合物，从而固化含氟聚合物组合物并形成固化的制品。如此固化成形的组合物还可以在高于固化温度的温度进行后固化。

配混的混合物的模制或加压固化通常在合适的压力下在所需的时间期限内、在足以将该混合物固化的温度进行。例如，在第一固化步骤中，可以在有利于形成比氮固化部位交联更多的过氧化物交联的温度固化组合物。可以进行第二次加热，引发其他的氮固化部位固化和过氧化物固化。第二加热可以是（例如）在足以完成三嗪固化的温度和时间条件下的后固化（如在烘箱中进行）。本领域内的技术人员可以选择具体的时间、温度和压力，这些没有具体的限制。

在一些实施例中，与标准的过氧化物级氟弹性体相比，通过固化本文所述组合物所得到的全氟弹性体可提供更佳的耐热性和耐化学性。

实例

除非另有说明，实例和说明书其他部分中的所有份数、百分比和比例均按重量计，并且实例中使用的所有试剂均得自或可得自一般化学品供应商（例如Sigma-Aldrich Company (Saint Louis, MO)），或者可以按常规的方法进行合成。

以下实例中使用这些缩写：in =英寸，g =克，min =分钟，phr =份数/100 份橡胶，hr =小时，℃=摄氏度，°F=华氏温度，psi =磅/平方英寸，MPa =兆帕，N-m =牛顿-米。

所有实例均会用到以下缩写：

缩写词	说明
AEROSIL R972	可以商品名“AEROSIL R972”得自 Degussa AG, Düsseldorf, Germany 的硅石
TAS	四烯丙基硅烷
Varox DBPH-50HP	可购自 R.T.Vanderbilt Co., Norwalk, CT 的有机过氧化物
TAIC-DLC	异氰尿酸三烯丙酯干燥浓缩液（惰性载体上 72%活性 TAIC），可购自 Natrochem, Savannah, GA
DHT-4A	合成水滑石，可购自 Kyowa Chemical Industry Co., Kagawa, Japan
PMVE	全氟(甲基乙烯基醚)，可得自 Anles Plus, Saint Petersburg, Russia
MV5CN	$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ ，可得自 Anles Plus, Saint Petersburg, Russia
TBPPA	双四丁基磷鎓全氟己二酸酯；根据 US 7,019,083 (Grootaert 等人) 中所述的催化剂制备，使用全氟己二酸中和四丁基氢氧化磷
聚合物 1	48.7 重量% TFE、47.6 重量% PMVE 和 3.7 重量% MV5CN 的共聚物
聚合物 2	47.8 重量% TFE、47.0 重量% PMVE 和 5.2 重量% MV5CN 的共聚物
CM（催化剂母料）	20 重量%的 TBPPA 与 80 重量%的聚合物 1 的共混物
N-550 FEF Black	ASTM 称为 N-550 的炭黑，可以商品名“STATEX”得自 Colombian Chemicals, Brazil

实例 1-3 和比较例 A-C

在双辊筒炼胶机上配混含氟聚合物凝胶(300 g)，并且加入表 1 中所列的其他添加剂。对配混的混合物进行加压固化，随后将模制的测试薄片和 O 形环进行后固化。在加压固化和后固化之后，对从后固化的试料板上切下的哑铃状物进行物理特性测试。测量 O 形环的压缩变形。

表 1

组分	实例 1	实例 2	实例 3	比较例 A	比较例 B	比较例 C
聚合物 2, phr	97.6	100	48.8	97.6	100	48.8
CM, phr	3.0	—	3.0	3.0	—	3.0
聚合物 1, phr	—	—	48.8	—	—	48.8
N-550, phr	5.0	—	5.0	5.0	—	5.0
TAS, phr	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Varox DBPH-50HP	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TAIC-DLC	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DHT-4A	2.0	2.0	2.0	—	—	—
AEROSIL R972, phr	1.5	—	1.5	1.5	—	1.5
残余的腈含量, ^{a,b} 摩尔%	0.262	0.503	0.094	0.177	0.66	0.507
三嗪比率 ^{a,c}	0.696	0.155	0.055	0.380	-0.046	0.016

- a 200℃后固化 16 小时之后；在加压固化和后固化完成之后，在不含 N-550 的样品上测得的腈含量和三嗪比率。
- b 残余的腈含量可以通过给定样品在 2264cm^{-1} 处的傅立叶红外变换峰值高度与通过测量-CN 含量不同的一组样品在 2264cm^{-1} 处的峰值高度而制备的校正曲线之间的关联来获得，其中-CN 含量用 ^{19}F 核磁共振光谱确定。
- c 三嗪比率的测得方法是：从 1541cm^{-1} 和 1578cm^{-1} 之间的峰（三嗪峰最大值在 1556cm^{-1} 处）的傅立叶红外变换光谱中取插值和基线校正的峰高，并除以 2216cm^{-1} 至 2638cm^{-1} 之间（C-F 拉伸谱波）的峰插值和基线校正的峰高。

结果

如表 1 所示，尤其是将实例 2 与不含 CM 的比较例 B 进行比较，上文所述组合物中的水滑石促进了三嗪交联的形成。另外，将实例 1 和 3 分别与比较例 A 和 C 比较，水滑石增加了每种固化的组合物中存在的三嗪的量。流变特性、物理特性、压缩变形、和体积溶胀在表 2-4 中示出。

使用未固化的混合样品，采用商品名为 Moving Die Rheometer (MDR) 2000 型（可购自 Alpha Technologies, Akron, Ohio）的流变仪，根据 ASTM D 5289-93a，在 177°C 、无预热、12 分钟实耗时间和 0.5° 弧度条件下进行固化流变特性测试。测定在没有达到平台期或最大扭矩 (M_{H}) 的一段指定时间内所达到的最小扭矩 (M_{L}) 和最大扭矩。还测定了扭矩增加至比 M_{L}

高 2 个单位时的所用的时间(t_{s2})、扭矩达到等于 $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ 时所用的时间($t'50$)、以及扭矩达到 $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ 时所用的时间($t'90$)。结果见(下)表 2。

表 2^a

	实例 1	实例 2	实例 3	对比例 A	对比例 B	对比例 C
M_L , in-lb (N-m)	1.06 (0.120)	1.08 (0.122)	1.23 (0.139)	0.76 (0.086)	0.85 (0.096)	0.85 (0.096)
M_H , in-lb (N-m)	16.25 (1.836)	18.68 (2.110)	15.42 (1.742)	18.04 (2.038)	12.11 (1.368)	12.56 (1.419)
t_{s2} , min	2.83	1.67	3.07	2.32	1.71	2.63
$t'50$, min	5.73	3.58	6.24	6.92	3.2	5.49
$t'90$, min	15.94	9.97	15.63	19.06	10.54	16.5

^a 在加入 N-550 之前测量流变性。

通过在约 6.9MPa 的压力和 177°C (350°F) 的温度压制 15min, 来制备实例 1-3 和比较例 A-C (除了表 3 和 4 中所指出的实例以外) 中的可固化的组合物的加压固化薄片 (150mm×150mm×2.0mm), 以用于物理特性测定。通过将加压固化薄片暴露于 200°C (392°F) 的空气中加热 16 小时进行后固化。在测试前, 使所有样品回到环境温度。

物理特性

使用由 ASTM Die D 从相应试样上切下的样品, 根据 ASTM D 412-92 测定拉断强度、断裂伸长率以及在 50%伸长率时的模量。

使用 ASTM D 2240-85 方法 A, 用 A-2 型肖氏硬度计来测量硬度。

表 3 (下表) 记录了实例 1-3 和比较例 A-C (除了所指出的实例以外) 中的可固化的组合物的后固化薄片的物理特性。

表 3^{a, b}

	实例 1	实例 2	实例 3	对比例 A	对比例 B	对比例 C
拉断强度, MPa (磅/平方英寸)	14.78 (2143)	nm	14.81 (2128)	13.82 (2005)	nm	16.62 (2410)
断裂伸长率, %	101	nm	97	101	nm	119
50%弹性模量, MPa (磅/平方英寸)	4.65 (675)	nm	4.85 (704)	4.26 (618)	nm	3.66 (531)
肖氏硬度 A	80	nm	77	79	nm	75

a “nm” 意即 “未测量”。

b N-550 在测定物理特性之前加入。

将实例 1-3 和比较例 A-C 的可固化的组合物的样本在 214 0 形环（横截面 0.139，内径 1.0）中进行加压固化和后固化。采用 ASTM 395-89 方法 B 测量样品的压缩变形。结果为永久变形百分比，记录在表 4（下文）中。

表 4

	实例 1	实例 2	实例 3	对比例 A	对比例 B	对比例 C
^a 压缩变形, %	35	nm	39	40	nm	43
^b 体积溶胀, %	2.0	nm	1.4	3.2	nm	3.4

在表 4（上表）中，“nm” 意即 “未测量”。

a 230℃下挠曲 25% 70hr

b 在 230℃下，在去离子水中老化 168 小时。

在不背离本发明的范围和精神的前提下，本领域的技术人员可对本发明进行各种修改和更改，并且应当理解，本发明不得不当地受限于本文描述的示例性实施例。