



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113166325 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 27

(21) 申请号 201980079571.X

(22) 申请日 2019.12.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113166325 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(30) 优先权数据  
18210792.0 2018.12.06 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.06.01

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/083319 2019.12.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/114972 EN 2020.06.11

(73) 专利权人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司  
地址 意大利米兰

(72) 发明人 S·博索罗 C·曼佐尼  
M·范托尼

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
专利代理师 邵红

(51) Int.Cl.  
C08F 214/26 (2006.01)  
C08J 5/00 (2006.01)  
C08K 5/18 (2006.01)  
C08K 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2004122182 A1, 2004.06.24  
US 2003153700 A1, 2003.08.14  
CN 102549065 A, 2012.07.04  
CN 102056974 A, 2011.05.11

审查员 李亚坤

权利要求书7页 说明书14页

(54) 发明名称

高热额定值的氟弹性体组合物

(57) 摘要

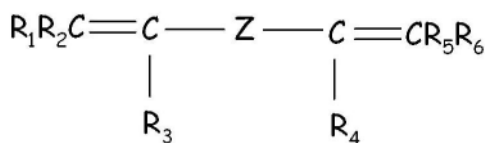
本发明涉及：一种具有包括长支链的支链结构并且包含固化位点单体的氟弹性体及其可固化组合物，该可固化组合物能够提供具有在最高达约350℃的非常高的温度下保持出色的密封性能的能力的经固化零件；一种使该可固化组合物固化的方法；以及由该可固化组合物获得的经固化制品，这些经固化制品值得注意地可用作半导体行业中的密封零件。

1. 一种具有包括长支链的支链结构的氟弹性体[氟弹性体(A)], 所述氟弹性体(A) 包含:

- 衍生自四氟乙烯的重复单元; 和  
- 相对于氟弹性体(A) 的重复单元的总摩尔数从0.1至10.0%摩尔的衍生自以下项中的至少一项的重复单元:

- 具有至少一个腈基的含有固化位点的单体[单体(CS-N)];  
- 具有至少一个碳基的含有固化位点的单体[单体(CS-C)], 该碳基选自由以下组成的组: 羧基-COOH; 羧酸盐基团-COOX<sub>a</sub>, 其中X<sub>a</sub>是一价金属或铵基团; 羧酰胺基团-CONH<sub>2</sub>; 以及烷氧基羧基-COO-R<sub>H</sub>, 其中R<sub>H</sub>是氟碳基或烃基;

- 所述氟弹性体(A) 包含衍生自具有以下通式的双-烯烃[双-烯烃(OF)]的重复单元:



其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>彼此相同或不同, 独立地选自由以下组成的组: F、Cl、H、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>氟烷基和基团OR<sub>B</sub>, 其中R<sub>B</sub>是可以被部分、基本上或完全氟化或氯化的支链或直链的烷基基团; Z是任选地含有氧原子的直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基团, 或包含一个或多个链状醚键的氟氧亚烷基基团,

并且具有一定的长支链使得G'<sub>0.1</sub>/G'<sub>1</sub>比率满足以下不等式:

$$1.75 \leq G'_{0.1}/G'_1 \leq 2.25$$

其中:

G'<sub>0.1</sub>和G'<sub>1</sub>是储能模量的值, 根据ASTM D4440在140°C的温度下在分别为0.1rad/s和1rad/s的剪切速率下通过动态流变学测量的。

2. 如权利要求1所述的氟弹性体(A), 其中: R<sub>H</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基。

3. 如权利要求1所述的氟弹性体(A), 其中:

- (CS-C) 类型的含有固化位点的单体选自由以下组成的组:

(CS-C1) 具有式CF<sub>2</sub>=CF-(OCF<sub>2</sub>CFX<sup>C</sup>)<sub>m</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>COX</sub>的含有碳基的全氟乙烯基醚, 其中X<sup>C</sup>是F或CF<sub>3</sub>, m是0、1、2、3或4; n是从1至12的整数, 并且R<sub>COX</sub>选自由以下组成的组: 羧基-COOH; 羧酸盐基团-COOX<sub>a</sub>, 其中X<sub>a</sub>是一价金属或铵基团; 羧酰胺基团-CONH<sub>2</sub>; 以及烷氧基羧基-COO-R<sub>H</sub>, 其中R<sub>H</sub>是氟碳基或烃基;

(CS-C2) 具有式CF<sub>2</sub>=CF-(OCF<sub>2</sub>CFX<sup>C</sup>)<sub>m</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-R<sub>COX</sub>的含有碳基的全氟乙烯基醚, 其中m' 是0、1、2、3或4, 并且X<sup>C</sup>和R<sub>COX</sub>具有如针对(CS-C1)所定义的含义; 和/或

- (CS-N) 类型的含有固化位点的单体选自由以下组成的组:

(CS-N1) 具有式CF<sub>2</sub>=CF-[OCF<sub>2</sub>CFX<sup>CN</sup>(CF<sub>2</sub>)<sub>a1</sub>]<sub>m</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN的含有腈基的全氟乙烯基醚, 其中X<sup>CN</sup>是F或CF<sub>3</sub>, a1是0、1或2; m是0、1、2、3或4; n是从1至12的整数;

(CS-N2) 具有式CF<sub>2</sub>=CF-(OCF<sub>2</sub>CFX<sup>CN</sup>(CF<sub>2</sub>)<sub>a2</sub>)<sub>m</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-CN的含有腈基的全氟乙烯基醚, 其中X<sup>CN</sup>是F或CF<sub>3</sub>, a2是0、1或2; m' 是0、1、2、3或4。

4. 如权利要求3所述的氟弹性体(A), 其中: R<sub>H</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基。

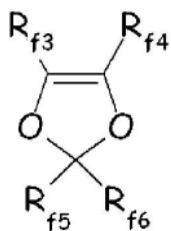
5. 如权利要求1或3所述的氟弹性体(A), 其包含具有至少一个腈基的含有固化位点的

单体[单体(CS-N)]。

6. 如权利要求5所述的氟弹性体(A), 其中: 所述固化位点单体(CS-N)选自由以下组成的组: 具有下式的全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯):  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CN}$ , 和具有式  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$  的单体, 及其混合物。

7. 如权利要求1-4中任一项所述的氟弹性体(A), 其中, 氟弹性体(A)除了衍生自四氟乙烯的重复单元和衍生自单体(CS-N)和/或(CS-C)的重复单元之外还包括衍生自至少一种氟化单体的重复单元, 其中所述氟化单体选自由以下组成的组:

- $\text{C}_3-\text{C}_8$ 全氟烯烃;
- $\text{C}_2-\text{C}_8$ 含氢氟烯烃;
- 符合式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{\text{f}0}$  的氟烷基乙烯, 其中  $\text{R}_{\text{f}0}$  是  $\text{C}_1-\text{C}_6$  氟烷基或具有一个或多个醚基的  $\text{C}_1-\text{C}_6$  氟氧烷基;
- 含氯和/或含溴和/或含碘的  $\text{C}_2-\text{C}_6$  氟烯烃;
- 符合式  $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{f}1}$  的氟烷基乙烯基醚, 其中  $\text{R}_{\text{f}1}$  是  $\text{C}_1-\text{C}_6$  氟烷基;
- 符合式  $\text{CF}_2=\text{CFOX}_0$  的氟-氧烷基乙烯基醚, 其中  $\text{X}_0$  是具有一个或多个醚基的  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  氟氧烷基;
- 具有下式的氟间二氧杂环戊烯:

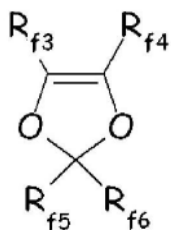


其中  $\text{R}_{\text{f}3}$ 、 $\text{R}_{\text{f}4}$ 、 $\text{R}_{\text{f}5}$ 、 $\text{R}_{\text{f}6}$  中的每一个彼此相同或不同, 独立地是氟原子, 任选地包含一个或多个氧原子的  $\text{C}_1-\text{C}_6$  氟烷基。

8. 如权利要求7所述的氟弹性体(A), 其中:  $\text{C}_3-\text{C}_8$  全氟烯烃为六氟丙烯。
9. 如权利要求7所述的氟弹性体(A), 其中:  $\text{C}_2-\text{C}_8$  含氢氟烯烃为氟乙烯、1,2-二氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、五氟丙烯或六氟异丁烯。
10. 如权利要求7所述的氟弹性体(A), 其中: 含氯和/或含溴和/或含碘的  $\text{C}_2-\text{C}_6$  氟烯烃为三氟氯乙烯。
11. 如权利要求7所述的氟弹性体(A), 其中: 在符合式  $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{f}1}$  的氟烷基乙烯基醚中,  $\text{R}_{\text{f}1}$  为  $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$  或  $-\text{C}_3\text{F}_7$ 。
12. 如权利要求7所述的氟弹性体(A), 其中: 符合式  $\text{CF}_2=\text{CFOX}_0$  的氟-氧烷基乙烯基醚是符合式  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}_{\text{f}2}$  的氟-甲氧基-乙烯基醚, 其中  $\text{R}_{\text{f}2}$  是  $\text{C}_1-\text{C}_6$  氟烷基, 或具有一个或多个醚基的  $\text{C}_1-\text{C}_6$  氟氧烷基。
13. 如权利要求12所述的氟弹性体(A), 其中:  $\text{R}_{\text{f}2}$  是  $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$  或  $-\text{C}_2\text{F}_5-\text{O}-\text{CF}_3$ 。
14. 如权利要求12所述的氟弹性体(A), 其中:  $\text{R}_{\text{f}3}$ 、 $\text{R}_{\text{f}4}$ 、 $\text{R}_{\text{f}5}$ 、 $\text{R}_{\text{f}6}$  中的每一个彼此相同或不同, 独立地选自任选地包含一个或多个氧原子的  $\text{C}_1-\text{C}_6$  卤氟烷基。
15. 如权利要求12所述的氟弹性体(A), 其中:  $\text{R}_{\text{f}3}$ 、 $\text{R}_{\text{f}4}$ 、 $\text{R}_{\text{f}5}$ 、 $\text{R}_{\text{f}6}$  中的每一个彼此相同或不同, 独立地选自  $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{OCF}_3$  或  $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。
16. 如权利要求7所述的氟弹性体(A), 其选自基于TFE的共聚物, 这些共聚物包含衍生

自TFE的重复单元、衍生自单体(CS-N)和/或单体(CS-C)的重复单元、以及衍生自至少一种另外的氟化共聚单体的重复单元,该氟化共聚单体选自由以下组成的组:

- (a)  $C_3$ - $C_8$ 全氟烯烃;
- (b) 包含碘、氯和溴中的至少一种的 $C_2$ - $C_8$ 氟烯烃;
- (d) 具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的氟烷基乙烯基醚,其中 $R_f$ 是 $C_1$ - $C_6$ 氟烷基;
- (e) 具有式 $CF_2=CFOX$ 的氟-氧基-烷基乙烯基醚,其中X是包括链状氧原子的 $C_1$ - $C_{12}$ 氟-氧烷基;
- (f) 具有下式的氟间二氧杂环戊烯:



其中 $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$ 、 $R_{f6}$ 中的每一个彼此相同或不同,独立地选自由以下组成的组:氟原子和任选地包含一个或多于一个氧原子的 $C_1$ - $C_6$ 氟烷基。

- 17. 如权利要求16所述的氟弹性体(A),其中: $C_3$ - $C_8$ 全氟烯烃为六氟丙烯。
- 18. 如权利要求16所述的氟弹性体(A),其中: $C_2$ - $C_8$ 氟烯烃为三氟氯乙烯。
- 19. 如权利要求16所述的氟弹性体(A),其中:在所述具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的氟烷基乙烯基醚中, $R_f$ 是 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 或 $C_3F_7$ 。
- 20. 如权利要求16所述的氟弹性体(A),其中:在所述具有式 $CF_2=CFOX$ 的氟-氧基-烷基乙烯基醚中,X是全氟-2-丙氧基丙基。
- 21. 如权利要求16所述的氟弹性体(A),其中:所述具有式 $CF_2=CFOX$ 的氟-氧基-烷基乙烯基醚是具有下式的(e') 氟-甲氧基-乙烯基醚:



其中 $R_{f2}$ 选自由以下组成的组: $C_1$ - $C_6$ 氟烷基; $C_5$ - $C_6$ 环状氟烷基;以及包含至少一个链状氧原子的 $C_2$ - $C_6$ 氟氧烷基。

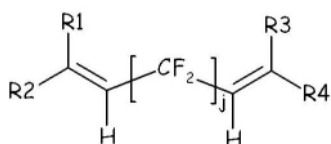
- 22. 如权利要求21所述的氟弹性体(A),其中: $R_{f2}$ 是 $-CF_2CF_3$ ;  $-CF_2CF_2OCF_3$ ; 或 $-CF_3$ 。
- 23. 如权利要求16所述的氟弹性体(A),其中:在所述氟间二氧杂环戊烯中, $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$ 、 $R_{f6}$ 中的每一个彼此相同或不同,独立地选自由以下组成的组: $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 或 $-OCF_2CF_2OCF_3$ 。

24. 如权利要求16所述的氟弹性体(A),其中:所述氟间二氧杂环戊烯为全氟间二氧杂环戊烯。

- 25. 如权利要求1-4中任一项所述的氟弹性体(A),其中,氟弹性体为全氟弹性体。
- 26. 如权利要求1所述的氟弹性体(A),其中:Z是至少部分氟化的。
- 27. 如权利要求1所述的氟弹性体(A),其中:Z是任选地含有氧原子的直链或支链的 $C_1$ - $C_{18}$ 亚烷基或亚环烷基基团。

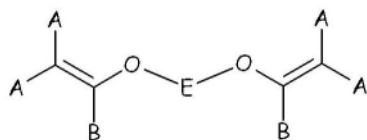
28. 如权利要求1所述的氟弹性体(A),其中:所述双-烯烃(OF)选自由以下组成的组:符合式(OF-1)、(OF-2)以及(OF-3)的那些:

(OF-1)



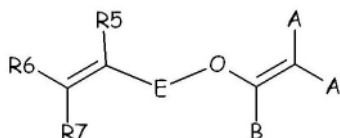
其中j是在2与10之间的整数,并且R1、R2、R3、R4彼此相同或不同,是H、F或C<sub>1-5</sub>烷基或氟烷基;

(OF-2)



其中每个A彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自F、Cl和H;每个B彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自F、Cl、H和OR<sub>B</sub>,其中R<sub>B</sub>是可以被部分、基本上或完全氟化或氯化的支链或直链的烷基基团;E是任选氟化的具有2至10个碳原子的二价基团,其可以插入有醚键;或者

(OF-3)



其中E、A和B具有与以上所定义的同含义;R5、R6、R7彼此相同或不同,是H、F或C<sub>1-5</sub>烷基或C<sub>1-5</sub>氟烷基。

29. 如权利要求28所述的氟弹性体(A),其中:其中在所述式(OF-1)中,j是在4与8之间的整数。

30. 如权利要求28所述的氟弹性体(A),其中:在所述式(OF-2)或式(OF-3)中,E是-(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-基团,其中m是从3至5的整数。

31. 如权利要求28所述的氟弹性体(A),其中:(OF-2)类型的双-烯烃是F<sub>2</sub>C=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>。

32. 如权利要求1-4中任一项所述的氟弹性体(A),其中,氟弹性体(A)包含长支链,其量使得G'<sub>0.1</sub>/G'<sub>1</sub>比率为至少1.80。

33. 如权利要求32所述的氟弹性体(A),其中:G'<sub>0.1</sub>/G'<sub>1</sub>比率为至少1.85和/或至多为2.20。

34. 如权利要求32所述的氟弹性体(A),其中:G'<sub>0.1</sub>/G'<sub>1</sub>比率为至多为2.15。

35. 一种组合物[组合物(C)],其包含如权利要求1-4中任一项所述的氟弹性体(A)以及至少一种固化剂[试剂(A)]。

36. 如权利要求35所述的组合物(C),其中,该试剂(A)选自对单体(CS-N)和/或(CS-C)的腈基和/或碳基的活化具有催化活性的化合物,并且其中,该试剂(A)被称为试剂(A<sub>cat</sub>),并且选自由以下组成的组:

- 产生有机氨的化合物,即在加热时能够产生氨的化合物;
- 有机锡化合物。

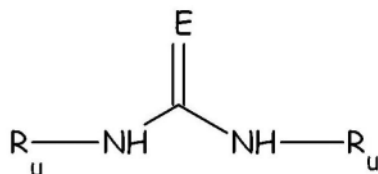
37. 如权利要求36所述的组合物(C),其中,所述有机锡化合物为烯丙基-、炔丙基-、三

苯基-、或丙二烯基-锡固化剂。

38. 如权利要求36所述的组合物(C), 其中, 所述有机锡化合物为四烷基或四芳基锡化合物。

39. 如权利要求36所述的组合物, 其中, 该试剂(A<sub>cat</sub>)选自由以下组成的组:

(A<sub>cat</sub>-1): 具有式(U)的脲化合物及其盐:

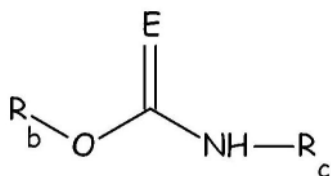


(U)

其中E是O或S, 并且每个R<sub>u</sub>彼此相同或不同, 独立地选自由以下组成的组: 氢和C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;

(A<sub>cat</sub>-2): 氨或伯胺与醛的环加成产物;

(A<sub>cat</sub>-3): 具有式(C)的氨基甲酸酯:



(C) 其中E是氧或硫; R<sub>b</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烷基, 并且R<sub>c</sub>是H或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;

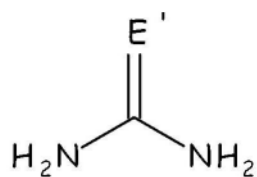
(A<sub>cat</sub>-4): 有机酸和无机酸的铵盐, 其选自由以下组成的组: (j) 铵羧酸盐; (jj) 铵磺酸盐; (jjj) 铵磷酸盐、膦酸盐或磺酸盐; (jv) 硫酸、碳酸、硝酸和磷酸的铵盐。

40. 如权利要求39所述的组合物, 其中, 在具有式(U)的脲化合物中, E是O。

41. 如权利要求39所述的组合物, 其中, 在具有式(U)的脲化合物中, 每个R<sub>u</sub>彼此相同或不同, 独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。

42. 如权利要求39所述的组合物, 其中: 试剂(A<sub>cat</sub>)选自由以下组成的组:

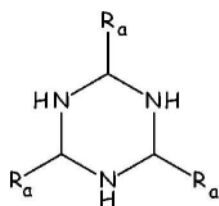
(A<sub>cat</sub>-1) 为具有式(U-2)的脲的(A<sub>cat</sub>-1-A):



(U2) 其中E' 是O或S;

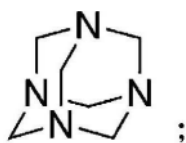
(A<sub>cat</sub>-2) 选自由以下组成的组:

(A<sub>cat</sub>-2-A) 具有式(T)的环状醛加成物三聚体:

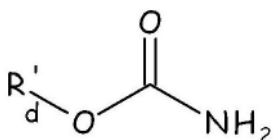


(T) 其中每个 $R_a$ 彼此相同或不同,选自由以下组成的组:氢和 $C_1-C_6$ 烷基;

(A<sub>cat</sub>-2-B) 具有下式的六亚甲基四胺:



(A<sub>cat</sub>-3) 为具有式 (C-1) 的氨基甲酸酯的 (A<sub>cat</sub>-3-A):



(C-1) 其中 $R'_d$ 是 $C_1-C_{36}$ 烷基。

43. 如权利要求42所述的组合物,其中,在A<sub>cat</sub>-2-A中,每个 $R_a$ 彼此相同或不同,选自 $C_1-C_6$ 烷基。

44. 如权利要求42所述的组合物,其中,在A<sub>cat</sub>-3-A中, $R'_d$ 是任选取代的苄基。

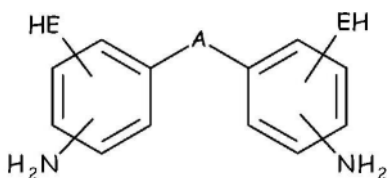
45. 如权利要求39所述的组合物,其中,在A<sub>cat</sub>-4中,所述铵羧酸盐为含氟铵羧酸盐。

46. 如权利要求39所述的组合物,其中,在A<sub>cat</sub>-4中,所述铵磺酸盐为含氟铵磺酸盐。

47. 如权利要求39所述的组合物,其中,在A<sub>cat</sub>-4中,所述铵磷酸盐、膦酸盐或磺酸盐分别为含氟烷基的铵磷酸盐、膦酸盐或磺酸盐。

48. 如权利要求36所述的组合物(C),其中,该试剂(A)选自具有对单体(CS-N)和/或(CS-C)的腈基和/或碳基具有反应性的多个基团的化合物,并且其中,该试剂(A)被称为试剂(A<sub>func</sub>),并且选自由以下组成的组:

(A<sub>func</sub>-1) 具有下式的双-氨基酚化合物[氨基酚(AP)]:

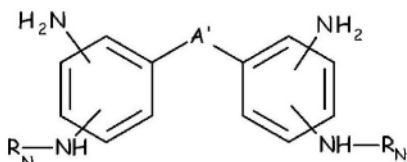


其中:

-A是键、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、具有1至10个碳原子的烷基、或具有1至10个碳原子的氟烷基;

-每个E在每次出现时相同或不同,是氧或硫,并且其中氨基和-EH基团相对于该基团A可互换地处于邻位、间位或对位;

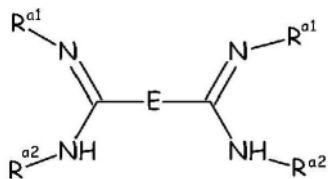
(A<sub>func</sub>-2) 具有下式的芳香族四胺化合物[胺(TA)]:



其中:

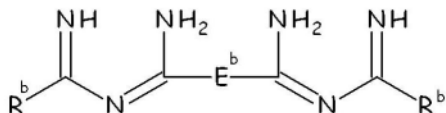
-A' 是键、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、具有1至10个碳原子的烷基、或具有1至10个碳原子的氟烷基;

- 每个 $R_N$ 彼此相同或不同,是氢原子或 $C_1-C_{12}$ 烃基;并且
- 这些氨基相对于该基团 $A'$ 可互换地处于邻位、间位或对位,
- ( $A_{func}$ -3)具有下式的双偕胺肟/脒/氨基脒化合物:



其中 $R_{a1}$ 是-OH或-H,并且 $R_{a2}$ 是H或 $NH_2$ ,并且E是 $C_1-C_{18}$ 二价基团,任选地包含氟原子;

- ( $A_{func}$ -4)具有下式的双-亚胺基脒化合物:



其中 $E^b$ 是 $C_1-C_{18}$ 二价基团,任选地包含氟原子,并且 $R^b$ 是 $C_1-C_{12}$ 基团,任选氟化的。

49. 如权利要求48所述的组合物(C),其中,在 $A_{func}$ -1中,A是具有1至10个碳原子的全氟烷基。

50. 如权利要求49所述的组合物(C),其中,在 $A_{func}$ -1中,A是 $-C(CF_3)_2-$ 。

51. 如权利要求48所述的组合物(C),其中,在 $A_{func}$ -2中, $A'$ 是具有1至10个碳原子的全氟烷基。

52. 如权利要求51所述的组合物(C),其中,在 $A_{func}$ -2中, $A'$ 是 $-C(CF_3)_2-$ 。

53. 如权利要求48所述的组合物(C),其中,在 $A_{func}$ -1中,每个E在每次出现时是氧。

54. 如权利要求48所述的组合物(C),其中,在 $A_{func}$ -2中,每个 $R_N$ 彼此相同或不同,是芳基。

55. 如权利要求48所述的组合物(C),其中,该试剂( $A_{func}$ )是4,4'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)-亚乙基]双(2-氨基酚)。

56. 一种用于制造成型制品的方法,所述方法包括固化如权利要求35至55中任一项所述的组合物(C)。

57. 由如权利要求35至55中任一项所述的组合物(C)获得的经固化制品,所述经固化制品是密封制品,其包括:O-环、填片、垫片、间隔膜、轴密封件、气门杆密封件、活塞环、曲轴密封件、凸轮轴密封件、以及油密封件。

58. 如权利要求57所述的经固化制品,其中所述O-环是正方形-环。

59. 由如权利要求35至55中任一项所述的组合物(C)获得的经固化制品,所述经固化制品是管。

60. 由如权利要求35至55中任一项所述的组合物(C)获得的经固化制品,所述经固化制品是管路。



## 高热额定值的氟弹性体组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年12月6日提交的在先欧洲申请号18210792.0的优先权,此申请的全部内容出于所有目的通过援引方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及:一种氟弹性体及其可固化组合物,该可固化组合物能够提供具有在最高达约350℃的非常高的温度下保持出色的密封性能的能力的经固化零件;一种使该可固化组合物固化的方法;以及由该可固化组合物获得的经固化制品,这些经固化制品值得注意地可用作半导体行业中的密封零件。

### 背景技术

[0004] 氟弹性体,并且更确切地是基于四氟乙烯的氟弹性体,长期以来一直用于要求对若干苛刻条件(包括高温、化学侵蚀和暴露于等离子体)具有优异耐受性的各种应用中,包括特别是在半导体制造工业中。特别是在此领域中,提供具有常规地承受高达320℃-330℃以及最高达约350℃的温度的能力的经固化零件,并且还具有全氟橡胶的所有其他有利属性的可能性,是这一领域长期感觉到的需求。

### 发明内容

[0005] 因此,本发明的第一目的是一种具有包括长支链的支链结构的(全)氟弹性体[氟弹性体(A)],所述氟弹性体(A)包含:

[0006] -衍生自四氟乙烯(TFE)的重复单元;和

[0007] -相对于(全)氟弹性体(A)的重复单元的总摩尔数从0.1至10.0%摩尔的衍生自以下项中的至少一项的重复单元:

[0008] -具有至少一个腈基的含有固化位点的单体[单体(CS-N)];

[0009] -具有至少一个碳基的含有固化位点的单体[单体(CS-C)],该碳基选自由以下组成的组:羧基-COOH;羧酸盐基团-COOX<sub>a</sub>,其中X<sub>a</sub>是一价金属或铵基团;羧酰胺基团-CONH<sub>2</sub>;以及烷氧基羧基-COO-R<sub>H</sub>,其中R<sub>H</sub>是(氟)(氢)碳基、优选C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基;并且

[0010] 具有使得G'<sub>0.1</sub>/G'<sub>1</sub>比率满足以下不等式的量的长支链:

[0011]  $1.75 \leq G'_{0.1}/G'_1 \leq 2.25$

[0012] 其中:

[0013] G'<sub>0.1</sub>和G'<sub>1</sub>是储能模量的值,如根据ASTM D4440在140℃的温度下在分别为0.1rad/s和1rad/s的剪切速率下通过动态流变学测量的。

[0014] 本申请人已经出人意料地发现,如上所述的具有所述独特的流变学行为(代表存在明确定义的浓度的长支链)的氟弹性体(A)可以被固化,以便提供具有显著改进的耐热性的经固化零件,以便确保在高达350℃的温度下维持所有有利的氟橡胶属性,以便适合在320℃以上继续使用。

## 具体实施方式

[0015] 为了本发明的目的,术语“(全)氟弹性体”[氟弹性体(A)]旨在表示氟聚合物树脂,该氟聚合物树脂作为基础成分用于获得真正的弹性体,所述氟聚合物树脂包含大于10%wt、优选大于30%wt的衍生自至少一种包含至少一个氟原子的烯键式不饱和单体(以下称,(全)氟化单体)的重复单元以及,任选地衍生自至少一种不含氟原子的烯键式不饱和单体(以下称,氢化单体)的重复单元。

[0016] 真正的弹性体被ASTM,Special Technical Bulletin[特殊技术通报],184号标准定义为能够在室温下被拉伸至它们固有长度的两倍,并且在拉力下保持它们5分钟之后,一旦它们被释放,则在同样的时间内恢复到它们初始长度10%以内的材料。

[0017] 在如上详述的包含在氟弹性体(A)中的(CS-N)类型的含有固化位点的单体中,优选的单体是(全)氟化的并且尤其是选自由以下组成的组的那些:

[0018] (CS-N1)具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-[\text{OCF}_2\text{CFX}^{\text{CN}}(\text{CF}_2)_{a1}]_m-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$ 的含有腈基的全氟乙烯基醚,其中 $\text{X}^{\text{CN}}$ 是F或 $\text{CF}_3$ , $a1$ 是0、1或2; $m$ 是0、1、2、3或4; $n$ 是从1至12的整数;

[0019] (CS-N2)具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-[\text{OCF}_2\text{CFX}^{\text{CN}}(\text{CF}_2)_{a2}]_{m'}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$ 的含有腈基的全氟乙烯基醚,其中 $\text{X}^{\text{CN}}$ 是F或 $\text{CF}_3$ , $a2$ 是0、1或2; $m'$ 是0、1、2、3或4。

[0020] 适合于本发明目的的CS-N1和CS-N2类型的含有固化位点的单体的具体实例是值得注意地在专利US 4281092(杜邦公司(DU PONT))28/07/1981、US4281092(杜邦公司)28/07/1981、US 5447993(杜邦公司)5/09/1995和US 5789489(杜邦公司)4/08/1998中所描述的那些。

[0021] 优选的固化位点单体(CS-N)值得注意地是具有下式的全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CN}$ (8-CNVE)和具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$ 的单体。最优选地,单体(CS-N)是如上所述的8-CNVE。当需要增加的耐化学性时,具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$ 的单体可以是最优选的。

[0022] 在如上详述的包含在氟弹性体(A)中的(CS-C)类型的含有固化位点的单体中,优选的单体是(全)氟化的并且尤其是选自由以下组成的组的那些:

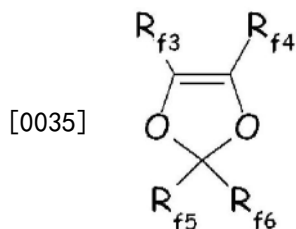
[0023] (CS-C1)具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-[\text{OCF}_2\text{CFX}^{\text{C}}]_m-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{R}_{\text{COX}}$ 的含有碳基的全氟乙烯基醚,其中 $\text{X}^{\text{C}}$ 是F或 $\text{CF}_3$ , $m$ 是0、1、2、3或4; $n$ 是从1至12的整数,并且 $\text{R}_{\text{COX}}$ 选自由以下组成的组:羧基- $\text{COOH}$ ;羧酸盐基团- $\text{COOX}_a$ ,其中 $\text{X}_a$ 是一价金属或铵基团;羧酰胺基团- $\text{CONH}_2$ ;以及烷氧基羧基- $\text{COO}-\text{R}_H$ ,其中 $\text{R}_H$ 是(氟)(氢)碳基、优选 $\text{C}_1-\text{C}_3$ 烷基;

[0024] (CS-C2)具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-[\text{OCF}_2\text{CFX}^{\text{C}}]_{m'}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{R}_{\text{COX}}$ 的含有碳基的全氟乙烯基醚,其中 $m'$ 是0、1、2、3或4,并且 $\text{X}^{\text{C}}$ 和 $\text{R}_{\text{COX}}$ 具有如针对(CSC-1)所定义的含义。

[0025] 然而,通常优选的是包含如上详述的衍生自(CS-N)类型的含有固化位点的单体的重复单元的氟弹性体(A),即为腈可固化的化合物的氟弹性体(A)。更优选地,氟弹性体(A)将包含衍生自具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CN}$ (8-CNVE)的单体和/或衍生自具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$ 的单体的重复单元。

[0026] 通常,氟弹性体(A)除了如上详述的衍生自四氟乙烯的重复单元和衍生自单体(CS-N)和/或(CS-C)的重复单元之外还包含衍生自至少一种(全)氟化单体的重复单元,其中所述(全)氟化单体通常选自由以下组成的组:

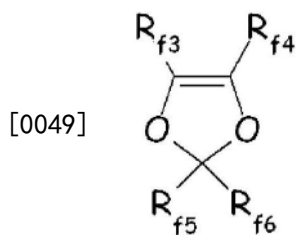
- [0027]  $-C_3-C_8$ 全氟烯烃,如值得注意地六氟丙烯(HFP);
- [0028]  $-C_2-C_8$ 含氢氟烯烃,如氟乙烯;
- [0029] 1,2-二氟乙烯、偏二氟乙烯(VDF)、三氟乙烯(TrFE)、五氟丙烯、以及六氟异丁烯;
- [0030] 符合式 $CH_2=CH-R_{f0}$ 的(全)氟烷基乙烯,其中 $R_{f0}$ 是 $C_1-C_6$ (全)氟烷基或具有一个或多个醚基的 $C_1-C_6$ (全)氟氧烷基;
- [0031] 含氯和/或含溴和/或含碘的 $C_2-C_6$ 氟烯烃,如三氟氯乙烯(CTFE);
- [0032] 符合式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚,其中 $R_{f1}$ 是 $C_1-C_6$ 氟-或全氟烷基,例如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ ;
- [0033] 符合式 $CF_2=CFOX_0$ 的(全)氟-氧烷基乙烯基醚,其中 $X_0$ 是具有一个或多个醚基的 $C_1-C_{12}$ (全)氟氧烷基;特别是符合式 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ 的(全)氟-甲氧基-乙烯基醚,其中 $R_{f2}$ 是 $C_1-C_6$ 氟-或全氟烷基,例如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ ,或具有一个或多个醚基的 $C_1-C_6$ (全)氟氧烷基,像 $-C_2F_5-O-CF_3$ ;
- [0034] 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



- [0036] 其中 $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$ 、 $R_{f6}$ 中的每一个彼此相同或不同,独立地是氟原子,任选地包含一个或多个氧原子的 $C_1-C_6$ 氟-或全(卤)氟烷基,例如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ 。
- [0037] 氟弹性体(A)可以发生包含衍生自无氟单体的重复单元,其在下文中将被称为氢化单体。氢化单体的实例值得注意地是氢化 $\alpha$ -烯烃,包括乙烯、丙烯、1-丁烯、二烯单体、苯乙烯单体,典型地使用 $\alpha$ -烯烃。
- [0038] 氟弹性体(A)总体上是无定形产物或是具有低结晶度(结晶相按体积计小于20%)和低于室温的玻璃化转变温度( $T_g$ )的产物。在大多数情况下,氟弹性体(A)的 $T_g$ 有利地为
- [0039] 低于 $10^\circ\text{C}$ 、优选低于 $5^\circ\text{C}$ 、更优选 $0^\circ\text{C}$ 。
- [0040] 氟弹性体(A)优选地选自基于TFE的共聚物,其包含如上详述的衍生自TFE的重复单元、衍生自单体(CS-N)和/或单体(CS-C)的重复单元,以及衍生自至少一种另外的氟化共聚单体的重复单元,该氟化共聚单体选自由以下组成的组:
- [0041] (a)  $C_3-C_8$ 全氟烯烃,如六氟丙烯(HFP);
- [0042] (b) 包含碘、氯和溴中的至少一种的 $C_2-C_8$ 氟烯烃,如三氟氯乙烯(CTFE);
- [0043] (d) 具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的(全)氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中 $R_f$ 是 $C_1-C_6$ (全)氟烷基,优选 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ ;
- [0044] (e) 具有式 $CF_2=CFOX$ 的(全)氟-氧基-烷基乙烯基醚,其中X是包括链状氧原子的 $C_1-C_{12}$ (全)氟-氧烷基,例如全氟-2-丙氧基丙基;在这些单体中,优选的是具有下式的(e') (全)氟-甲氧基-乙烯基醚(MOVE,在下文中):
- [0045]  $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$
- [0046] 其中 $R_{f2}$ 选自由以下组成的组: $C_1-C_6$ (全)氟烷基; $C_5-C_6$ 环状(全)氟烷基;以及包含至少一个链状氧原子的 $C_2-C_6$ (全)氟氧烷基; $R_{f2}$ 优选地是 $-CF_2CF_3$ (MOVE1);

[0047]  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$  (MOVE2) ; 或  $-\text{CF}_3$  (MOVE3) ;

[0048] (f) 具有下式的 (全) 氟间二氧杂环戊烯:



[0050] 其中  $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$ 、 $R_{f6}$  中的每一个彼此相同或不同, 独立地选自由以下组成的组: 氟原子和任选地包含一个或多于一个氧原子的  $C_1$ - $C_6$  (全) 氟烷基, 如值得注意地  $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ ; 优选地, 全氟间二氧杂环戊烯。

[0051] 更优选地, 氟弹性体 (A) 选自由基于 TFE 的共聚物组成的组, 该基于 TFE 的共聚物包含如上详述的衍生自 TFE 的重复单元、衍生自单体 (CS-N) 和/或单体 (CS-C) 的重复单元, 以及衍生自至少一种另外的氟化共聚单体的重复单元, 该氟化共聚单体选自由以下组成的组:

[0052] (a1) 六氟丙烯 (HFP) ;

[0053] (d1) 具有式  $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f^1$  的全氟烷基乙烯基醚 (PAVE), 其中  $R_f^1$  是  $C_1$ - $C_3$  全氟烷基, 优选  $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$ ;

[0054] (e1) 具有式  $\text{CF}_2=\text{CFOX}$  的全氟-氧-烷基乙烯基醚, 其中 X 是包含链状氧原子的  $C_1$ - $C_{12}$  全氟-氧烷基; 并且更优选具有下式的 (e' 1) 全氟-甲氧基-乙烯基醚 (MOVE, 在下文中):  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}_{f2}^1$

[0055] 其中  $R_{f2}^1$  选自由以下组成的组:  $C_1$ - $C_3$  全氟烷基; 以及包含至少一个链状氧原子的  $C_2$ - $C_6$  全氟氧烷基;  $R_{f2}^1$  优选地选自  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ ; 或  $-\text{CF}_3$ 。

[0056] 如所述, 氟弹性体 (A) 包含长支链, 其量使得  $G'_{0.1}/G'_1$  比率满足以下不等式:

[0057]  $1.75 \leq G'_{0.1}/G'_1 \leq 2.25$

[0058] 其中:

[0059]  $G'_{0.1}$  和  $G'_1$  是储能模量的值, 如根据 ASTM D4440 在  $140^\circ\text{C}$  的温度下在分别为  $0.1\text{rad/s}$  和  $1\text{rad/s}$  的剪切速率下通过动态流变学测量的。

[0060] 在本领域中所公认的是, 动态流变学是一种广泛认可的技术, 其测量的参数对聚合物中长支链的浓度特别敏感。特别地, 虽然在低剪切区域中赋予基本上直链的聚合物材料较高的  $G'$  斜率作为剪切速率的函数 (即, 较高的  $G'_{0.1}/G'_1$  的值), 代表更长的弛豫时间, 但是具有显著支化的结构的聚合物材料在相同区域具有较平坦的斜率 (即, 较高的  $G'_{0.1}/G'_1$  的值), 代表较短的弛豫时间。

[0061] 在目前情况下, 氟弹性体 (A) 具有一定的长支链使得  $G'_{0.1}/G'_1$  比率包括在上述范围内, 从而对应于相对较低但非零的长支链的浓度。

[0062] 本申请人已经出人意料地发现, 在其他方面基本上与本发明的氟弹性体 (A) 相似的“直链”氟弹性体, 或者具有少量支链而因此被赋予超过 2.25 的  $G'_{0.1}/G'_1$  比率的氟弹性体, 不具有在此寻求的非常有利的热行为; 还出人意料地, 在其他方面基本上与氟弹性体 (A) 相似, 但被赋予小于 1.75 的  $G'_{0.1}/G'_1$  比率的氟弹性体, 同样不能提供所寻求的热额定值, 这是本发明氟弹性体 (A) 的有利属性之一。

[0063] 优选地,氟弹性体(A)包含长支链,其量使得 $G'_{0.1}/G'_1$ 比率为至少1.80、更优选至少1.85和/或至多2.20,更优选至多2.15。

[0064] 表述“长支链”根据其通常含义在此理解,其通常含义由本领域的普通技术人员很好地理解。一般地说,氟弹性体(A)应理解为由通过碳-碳键连接的重复单元的序列构成的聚合物。尽管这些重复单元中的大多数形成主直链,但是一部分重复单元可以从所述主链分支,形成重复单元的分支序列,其通常被称为长支链,值得注意地与由与重复单元的链状碳原子键合的侧基/取代基表示的短支链不同。

[0065] 氟弹性体(A)的长支链是由以上对于氟弹性体(A)所述的相同的重复单元的序列构成的支链。

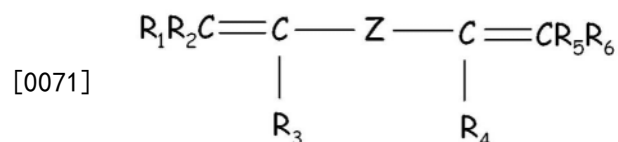
[0066] 氟聚合物(A)的长支链通常在聚合过程中形成,尽管基于支链在已经聚合的直链前体上的接枝的方法可以同样发现有效。

[0067] 对在氟弹性体(A)的聚合过程中形成长支链的方法没有特别限制;值得注意地可以提及原位形成的具有烯键式不饱和双键的直链前体的无规重掺入;到原位形成的具有自由基敏感性的直链前体的自由基链转移;多不饱和支链单体的掺入。

[0068] 然而,通常应理解,在用于引入长支链的不同方式中,包括掺入衍生自多不饱和支链单体的重复单元的聚合方法是仔细控制如此分支的长支链的浓度的优选途径。

[0069] 因此,优选的实施例是其中氟弹性体(A)包含衍生自多不饱和的支链单体的重复单元的那些实施例,这些多不饱和的支链单体有利地选自包含至少两个烯键式不饱和双键的单体组成的组,并且最优选地选自包含两个烯键式不饱和双键的单体组成的组。

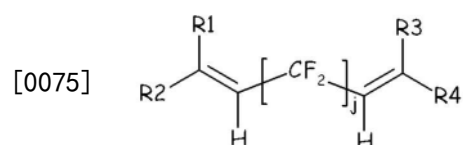
[0070] 根据这些优选的实施例,本发明的氟弹性体(A)包含衍生自具有以下通式的双-烯烃[双-烯烃(OF)]的重复单元:



[0072] 其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R_6$ 彼此相同或不同,独立地选自以下组成的组:F、Cl、H、 $C_1$ - $C_5$ (氟)烷基和基团-OR<sub>B</sub>,其中R<sub>B</sub>是可以被部分、基本上或完全氟化或氯化的支链或直链的烷基基团;Z是任选地含有氧原子、优选至少部分氟化的直链或支链的 $C_1$ - $C_{18}$ (氢)碳基团(包括亚烷基或亚环烷基基团),或包含一个或多个链状醚键的(全)氟(聚)氧亚烷基基团。

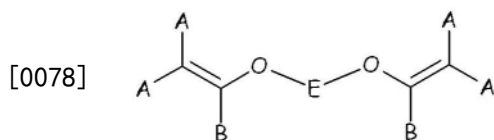
[0073] 双-烯烃(OF)优选地选自以下组成的组:符合式(OF-1)、(OF-2)以及(OF-3)的那些:

[0074] (OF-1)



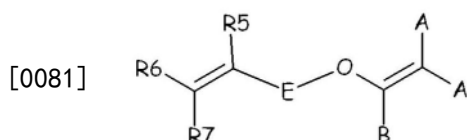
[0076] 其中j是在2与10之间、优选在4与8之间的整数,并且 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此相同或不同,是H、F或 $C_1$ - $C_5$ 烷基或(全)氟烷基;

[0077] (OF-2)



[0079] 其中每个A彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自F、Cl和H;每个B彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自F、Cl、H和 $OR_B$ ,其中 $R_B$ 是可以被部分、基本上或完全氟化或氯化的支链或直链的烷基基团;E是任选氟化的具有2至10个碳原子的二价基团,其可以插入有醚键;优选地E是 $-(CF_2)_m-$ 基团,其中m是从3至5的整数;优选的(OF-2)类型的双-烯烃是 $F_2C=CF-O-(CF_2)_5-O-CF=CF_2$ ;

[0080] (OF-3)



[0082] 其中E、A和B具有与以上所定义的同含义;R5、R6、R7彼此相同或不同,是H、F或 $C_{1-5}$ 烷基或(全)氟烷基。

[0083] 最优选地,双-烯烃(OF)是如上详述的具有式(OF-1)的双-烯烃,并且最优选地它是二乙烯基全氟己烷。

[0084] 对于其中氟弹性体(A)包含衍生自如上详述的双-烯烃(OF)的重复单元的实施例,相对于氟弹性体(A)的重复单元的总摩尔数,所述双-烯烃(OF)的量通常为至少0.04摩尔%、优选至少0.05摩尔%和/或至多0.25摩尔%、优选至多0.20摩尔%。这就是说,因为从分析的角度来看,测定如此低量的支链单体可能相当具有挑战性,所以如上详述的 $G'_{0.1}/G'_1$ 比率的确定对于定义氟弹性体(A)中低但非零的长支链浓度是更可靠且精确的表征。

[0085] 可用于本发明的组合物中的示例性优选的氟弹性体(A)是具有以下单体组成(以mol%计,相对于重复单元的总摩尔数)的那些:

[0086] (i) 四氟乙烯(TFE): 50%-80%; (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE): 15%-50%; 单体(CS-N): 0.1%-10%; 双-烯烃(OF): 0.05%-0.2%;

[0087] (ii) 四氟乙烯(TFE): 20%-70%; (全)氟-甲氧基-乙烯基醚(MOVE): 25%-75%; (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE): 0%-50%; 单体(CS-N) 0.1%-10%; 双-烯烃(OF): 0.05%-0.2%。

[0088] 在示例性优选的氟弹性体(A)中还可以存在端链、缺陷或少量的导致重复单元不同于以上提及的那些的单体杂质(典型地,相对于重复单元的总量<0.1%摩尔),这不影响材料的特性。

[0089] 本发明的还另一个目的是一种组合物,其包含如上详述的氟弹性体(A)和至少一种固化剂[试剂(A)]。

[0090] 该组合物(C)包含一种或多于一种如上详述的试剂(A)。

[0091] 所述试剂(A)是能够通过如以上所述的单体(CS-N)和/或(CS-C)的固化位点的反应促进氟弹性体(A)的交联的试剂。试剂(A)值得注意地可以是具有对如以上所述的单体(CS-N)和/或(CS-C)的腈基和/或碳基具有反应性的多个基团的化合物,和/或可以是催化地活化单体(CS-N)和/或(CS-C)的相同的腈基和/或碳基以使彼此反应的化合物。

[0092] 固化剂(A)的选择没有特别限制,并且本领域普通技术人员将根据氟弹性体(A)的固化位点的性质选择最合适的固化剂(A)。

[0093] 本发明的组合物中可以使用一种或多种一种试剂(A)。值得注意地,一种或多种一种试剂(A)可以选自具有对如以上所述的单体(CS-N)和/或(CS-C)的腈基和/或碳基具有反应性的多个基团的那些;并且一种或多种一种试剂(A)可以选自催化地活化单体(CS-N)和/或(CS-C)的相同的腈基和/或碳基以使彼此反应的那些,并且这两种类型的试剂(A)中的一种或多种一种可以单独使用或在本发明的组合物中组合使用。

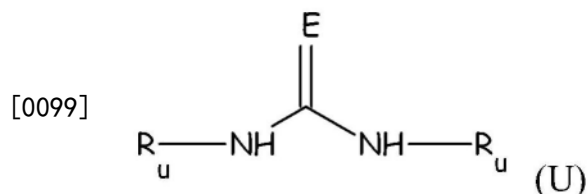
[0094] 当试剂(A)选自对如以上所述的单体(CS-N)和/或(CS-C)的腈基和/或碳基的活化具有催化活性的化合物时,试剂(A)被称为试剂(A<sub>cat</sub>)并且可以值得注意地选自由以下组成的组:

[0095] -产生有机氨的化合物,即在加热时(例如在如在固化/后固化过程中遇到的那些的条件下)能够产生氨的化合物;

[0096] -有机锡化合物,如值得注意地烯丙基-、炔丙基-、三苯基-、和丙二烯基-锡固化剂,优选四烷基或四芳基锡化合物。

[0097] 此试剂(A<sub>cat</sub>)优选地是选自由以下组成的组:

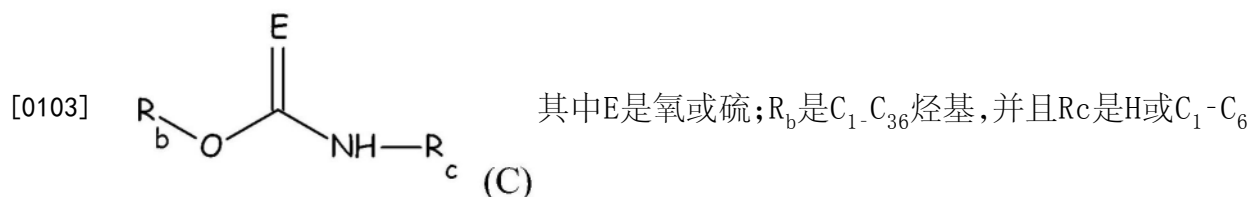
[0098] (A<sub>cat</sub>-1):具有式(U)的(硫代)脲化合物及其盐:



[0100] 其中E是O或S,优选地E是O,并且每个R<sub>u</sub>彼此相同或不同,独立地选自由以下组成的组:氢和C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烃基(特别是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基);

[0101] (A<sub>cat</sub>-2):氨或伯胺与醛的环加成产物;

[0102] (A<sub>cat</sub>-3):具有式(C)的(硫代)氨基甲酸酯:

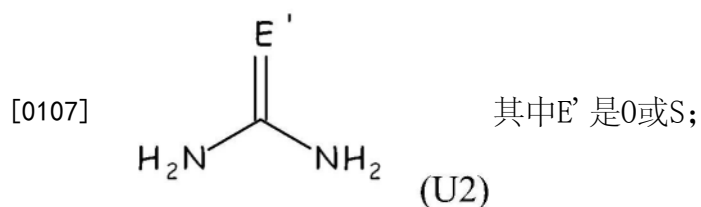


烷基;

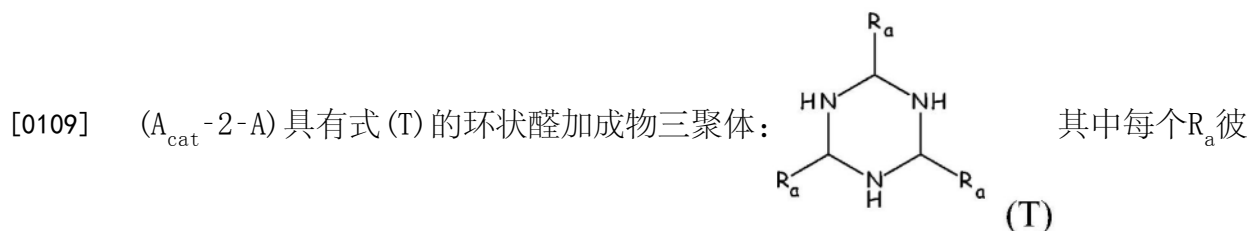
[0104] (A<sub>cat</sub>-4):有机酸和无机酸的铵盐,其值得注意地选自由以下组成的组:(j)铵(优选含氟)羧酸盐;(jj)铵(优选含氟)磺酸盐;(jjj)铵(优选含氟烷基)磷酸盐、膦酸盐或磺酸盐;(jv)硫酸、碳酸、硝酸和磷酸的铵盐。

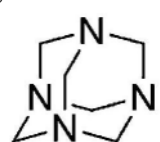
[0105] 在合适的试剂(A<sub>cat</sub>)中:

[0106] (A<sub>cat</sub>-1):如上详述的(硫代)脲化合物优选地选自由(A<sub>cat</sub>-1-A)具有式(U-2)的(硫代)脲组成的组:

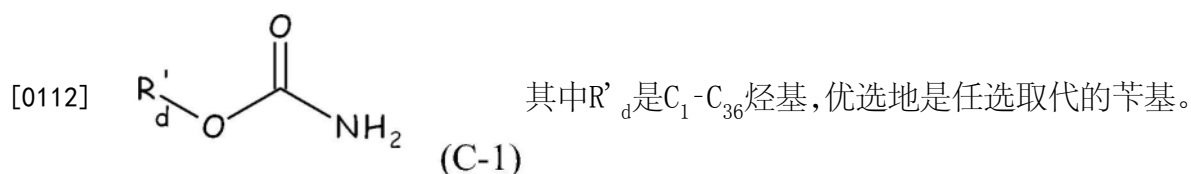


[0108] (A<sub>cat</sub>-2): 如上详述的氨或伯胺与醛的环加成产物优选地选自由以下组成的组:

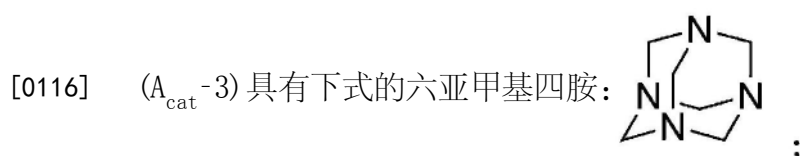
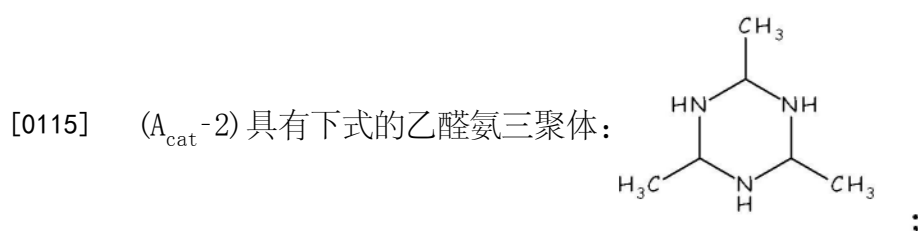
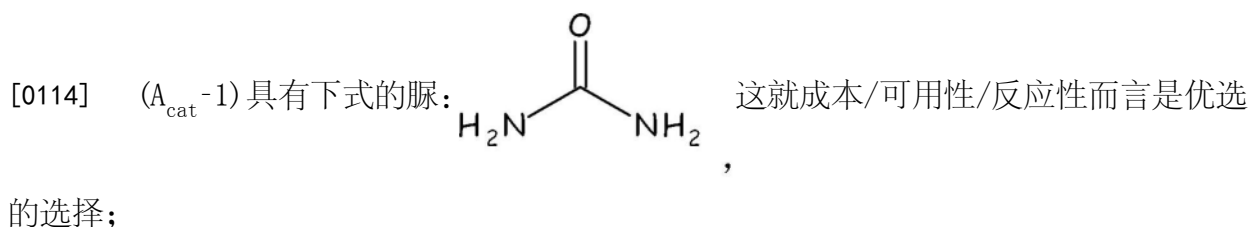


[0110] (A<sub>cat</sub>-2-B) 具有下式的六亚甲基四胺:  (其已知是在甲醛上加成氨的结果);

[0111] (A<sub>cat</sub>-3): 如上详述的(硫代)氨基甲酸酯优选地选自由(A<sub>cat</sub>-3-A)具有式(C-1)的氨基甲酸酯组成的组:

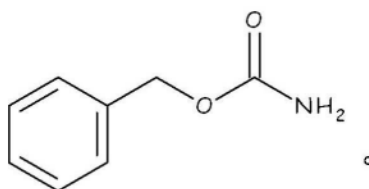


[0113] 已经发现在本发明的组合物中特别有用的试剂(A<sub>cat</sub>)是以下各项:



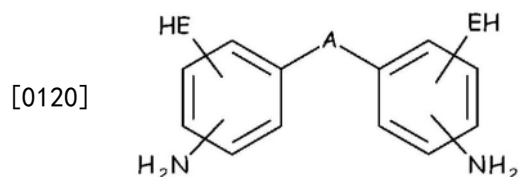


[0117] ( $A_{\text{cat}}-4$ ) 具有下式的氨基甲酸苄酯:



[0118] 当试剂(A)选自具有对如上所述的单体(CS-N)和/或(CS-C)的腈基和/或碳基具有反应性的多个基团的化合物时,试剂(A)被称为试剂( $A_{\text{func}}$ )并且可以值得注意地选自由以下组成的组:

[0119] ( $A_{\text{func}}-1$ ) 具有下式的双-氨基(硫代)酚化合物[氨基酚(AP)]:

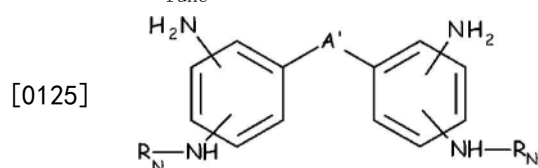


[0121] 其中:

[0122] -A是键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、或具有1至10个碳原子的(氟)烷基(确切地是具有1至10个碳原子的全氟烷基,例如 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ );

[0123] -每个E在每次出现时相同或不同,是氧或硫、优选氧,并且其中氨基和-EH基团相对于该基团A可互换地处于邻位、间位或对位;

[0124] ( $A_{\text{func}}-2$ ) 具有下式的芳香族四胺化合物[胺(TA)]:



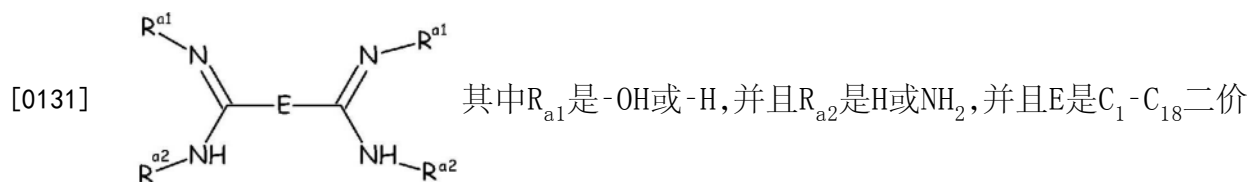
[0126] 其中:

[0127] -A' 是键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、具有1至10个碳原子的(氟)烷基(确切地是具有1至10个碳原子的全氟烷基,例如 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ );

[0128] -每个 $\text{R}'_N$ 彼此相同或不同,是氢原子或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烃基、优选芳基;并且

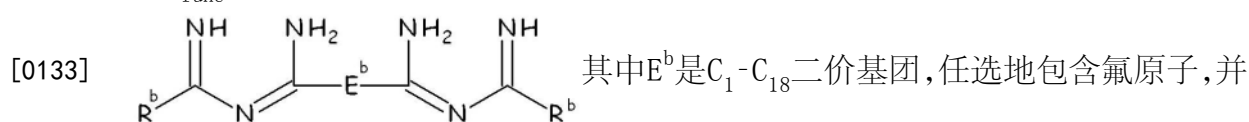
[0129] -这些氨基相对于该基团A' 可互换地处于邻位、间位或对位,

[0130] - ( $A_{\text{func}}-3$ ) 具有下式的双偕胺肟/脒/氨基脒化合物:



基团,任选地包含氟原子;

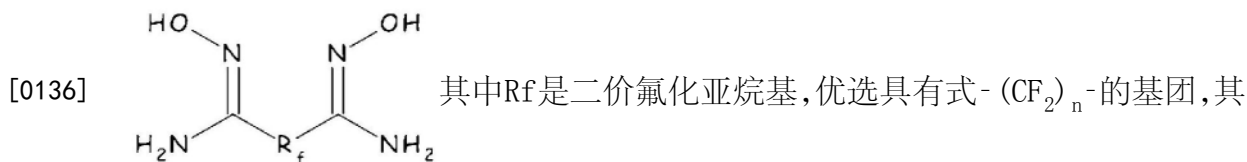
[0132] - ( $A_{\text{func}}-4$ ) 具有下式的双-亚胺基脒化合物:



且 $\text{R}^b$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 基团,任选氟化的。

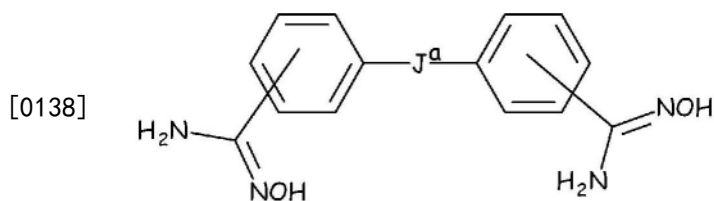
[0134] 在如上详述的双偕胺肟/脒/氨基脒化合物( $A_{\text{func}}-3$ )中,可值得注意地提及:

[0135] ( $A_{\text{func}}-3-A$ ):具有下式的氟化双偕胺肟化合物:



中 $n$ 为1至10,或其中 $R_f$ 是(全)氟氧基亚烷基,优选选自 $-(CFX)_p(OCF_2CFX)_n(OCFX)_mO-(CFX)_p-$ 的基团,其中 $X$ 为 $F$ 或 $-CF_3$ ;  $n$ 、 $m$ 为零或整数,其前提是 $n+m$ 为从1至100;并且 $m$ 为1或2。

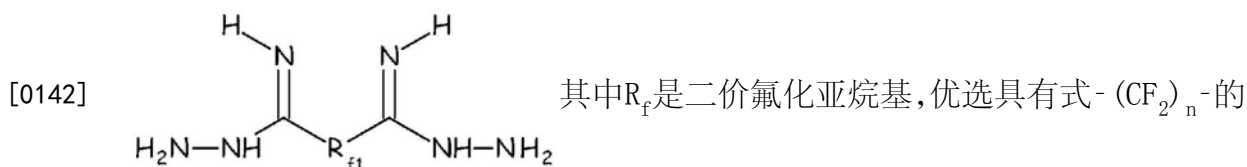
[0137] ( $A_{\text{func}}-3-B$ )具有下式的芳香族双偕胺肟化合物:



[0139] 其中 $J^a$ 是键、 $-SO_2-$ 、

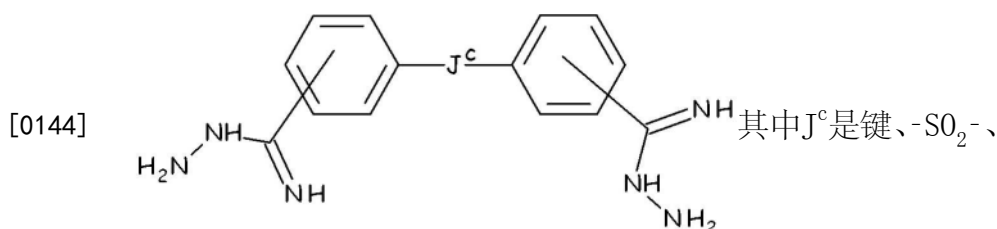
[0140]  $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、具有1至10个碳原子的(氟)烷基(确切地是具有1至10个碳原子的全氟烷基,例如 $-C(CF_3)_2-$ );

[0141] ( $A_{\text{func}}-3-C$ ):具有下式的氟化的双氨基脒化合物:



基团,其中 $n$ 为1至10,或其中 $R_{f1}$ 是(全)氟氧基亚烷基,优选选自 $-(CFX)_p(OCF_2CFX)_n(OCFX)_mO-(CFX)_p-$ 的基团,其中 $X$ 为 $F$ 或 $-CF_3$ ;  $n$ 、 $m$ 为零或整数,其前提是 $n+m$ 为从1至100;并且 $m$ 为1或2。

[0143] ( $A_{\text{func}}-3-D$ )具有下式的芳香族双-氨基脒化合物:



[0145]  $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、具有1至10个碳原子的(氟)烷基(确切地是具有1至10个碳原子的全氟烷基,例如 $-C(CF_3)_2-$ )。

[0146] 试剂(A)优选地是如上所述的试剂( $A_{\text{func}}$ )、并且更优选如上所述的试剂( $A_{\text{func}}-1$ ),即,双-氨基(硫代)酚化合物或氨基酚(AP)。

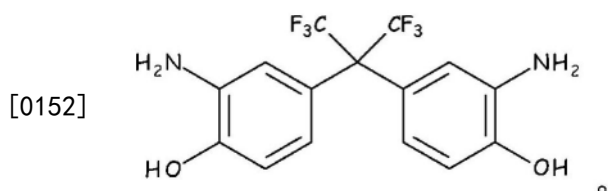
[0147] 氨基酚(AP)可以是选自以下组成的组:

[0148] 4,4'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)-亚乙基]双(2-氨基酚);

[0149] 4,4'-磺酰基双(2-氨基酚); 3,3'-二氨基联苯胺,

[0150] 3,3',4,4'-四氨基二苯甲酮。

[0151] 特别优选的氨基酚(AP)是另外被称为双氨基酚AF的4,4'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)-亚乙基]双(2-氨基酚),其具有下式:



[0153] 组合物 (C) 可进一步另外包含可通常用于氟弹性体的固化的成分;更具体地,组合物 (C) 通常可进一步包含

[0154] (a) 相对于100重量份的氟弹性体 (A) 总体上从0.5至15phr、并且优选地从1至10phr的量的一种或多于一种金属碱性化合物;金属碱性化合物通常选自由以下组成的组:  
(j) 二价金属的氧化物或氢氧化物,例如Mg、Zn、Ca或Pb的氧化物或氢氧化物,以及(jj) 弱酸的金属盐,例如Ba、Na、K、Pb、Ca的硬脂酸盐、苯甲酸盐、碳酸盐、草酸盐或亚磷酸盐;

[0155] (b) 相对于100重量份的氟弹性体 (A) 总体上从0.5至15phr、并且优选地从1至10phr的量的一种或多于一种不是金属碱性化合物的酸受体;这些酸受体通常选自含氮有机化合物,如1,8双(二甲氨基)萘、十八胺等,如值得注意地在EP 708797 A(杜邦公司) 1/05/1996中描述的;

[0156] (c) 其他常规的添加剂,如填充剂、增稠剂、颜料、抗氧化剂、稳定剂、加工助剂等。

[0157] 在填充剂之中,可以有利地使用特别是纳米尺寸的由氟塑料组成的氟化增强的填充剂。因此,根据某些实施例,本发明的组合物可以包含相对于100重量份的氟弹性体 (A) 总体上从10至70重量份、优选从12至60重量份的量的至少一种半结晶氟聚合物;所述半结晶氟聚合物总体上选自由以下组成的组:四氟乙烯 (TFE) 均聚物和TFE与一种或多种含有至少一个乙烯类型的不饱和度的单体的共聚物,该单体的量为从0.01至10mol%并且优选从0.05至7mol%。在此框架内,特别优选的是包括衍生自至少一种具有式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ 的(全)氟烷基乙烯基醚(PAVE)(其中 $\text{R}_f$ 是 $\text{C}_1-\text{C}_6$ (全)氟烷基,优选 $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$ )的重复单元的半结晶的TFE共聚物。从形态学角度来说,对于这些实施例,优选的半结晶氟聚合物是具有在10与400nm之间、优选10至250nm、甚至更优选10至100nm的平均粒径的那些。

[0158] 本发明还涉及一种用于制造成型制品的方法,该方法包括固化如上所述的组合物 (C)。

[0159] 可以,例如,通过模制(注塑模制、挤出模制)、压延、或挤出将该组合物 (C) 制造成为所希望的成型制品,有利地使该成型制品在将其自身加工的过程中和/或在随后的步骤(后处理或后固化)中经受硫化(固化);有利地将该相对软的、弱的、氟弹性体的未固化的组合物转化成由不粘的、强的、不溶的、耐化学和耐热的经固化的氟弹性体材料制成的成品。

[0160] 然而,本发明涉及由如上详述的组合物 (C) 获得的固化制品。所述固化制品通常通过模制并且固化如上详述的氟弹性体组合物来获得。这些固化制品可以是密封制品,包括O(正方形)-环、填片、垫片、门套筒、间隔膜(diaphragm)、轴密封件、气门杆密封件、活塞环、曲轴密封件、凸轮轴密封件、以及油密封件,或可能是管路和管,特别是半导体制造设备中包括的密封零件或其他物品。

[0161] 进一步地此外,本发明涉及一种用于根据注射模制、压缩模制、挤出模制、涂覆、丝网印刷技术、就地成形技术中的任一种加工如上详述的组合物 (C) 的方法。

[0162] 若通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请以及公开物的披露内容与本说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0163] 现在将参照以下实例更详细地描述本发明,这些实例的目的仅是说明性的并且不限制本发明的范围。

[0164] 原料

[0165] 双氨基酚AF (BOAP,在下文中)由阿波罗科学公司(Apollo Scientific)提供并且按原样使用。

[0166] 在140℃下储能模量的测定

[0167]  $G'_{0.1}$ 和 $G'_1$ ,即储能模量的值,如根据ASTM D4440在140℃的温度下在分别为0.1rad/s和1rad/s的剪切速率下通过动态流变学测量的,是使用由阿尔法科技公司(Alpha Technologies)提供的仪器Rubber Process Analyzer RPA 2000确定的。

[0168] 制备实例1

[0169] 在配备有以630rpm运转的机械搅拌器的5升反应器中,引入3.1l的脱矿质水和31ml的微乳液,该微乳液是预先通过混合以下项来获得的:7.4ml的具有下式的具有酸性端基的全氟聚氧化烯: $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{COOH}$ (其中 $n/m=10$ ,具有600的平均分子量),1.9ml的30%v/v  $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液,17.4ml的脱矿质水和4.3ml的具有下式的GALDEN®D02全氟聚醚:

[0170]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ (其中 $n/m=20$ ,具有450的平均分子量)。

[0171] 然后引入2.5g的作为链转移剂的1,4-二碘全氟丁烷( $\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$ )和21g的8-CNVE,并且加热反应器并将其维持在80℃的设定温度;然后添加四氟乙烯(TFE)(38%摩尔)和全氟甲基乙烯基醚(MVE)(62%摩尔)的混合物以达到21巴(2.1MPa)的最终压力。然后引入1.6g的作为引发剂的过硫酸铵(APS)。通过连续进料TFE(60%摩尔)和MVE(40%摩尔)的气态混合物直到总共1350g来将压力维持在21巴的设定点,并且从聚合开始时开始在转化率每增加5%时将43g的8-CNVE和3.8g的1,6-二乙烯基全氟己烷(DO)的组合以20份逐步添加。然后将该反应器冷却、排气,并且回收胶乳。以硝酸作为凝结剂使该胶乳凝结,并且将该聚合物从水相中分离出来、用脱矿质水洗涤并且在120℃的对流烘箱中干燥24小时。

[0172] 从NMR分析发现获得的聚合物的组成是:TFE 65.7%mol、MVE33.3%mol、8-CNVE 1.0%mol,并且在121℃下的门尼粘度是101MU。当通过如上所述动态流变学测定时,发现此氟弹性体具有一定含量的长支链从而提供2.05的 $G'_{0.1}/G'_1$ 比率。

[0173] 对比制备实例2

[0174] 重复实例1,除了从聚合开始时开始在转化率每增加5%时以20份总共添加7.6g的DO。从NMR分析发现获得的聚合物的组成是:TFE 65.1%mol、MVE33.9%mol、8-CNVE 1.0%mol,并且在121℃下的门尼粘度是115MU。当通过如上所述动态流变学测定时,发现此氟弹性体具有一定含量的长支链从而提供1.56的 $G'_{0.1}/G'_1$ 比率。

[0175] 对比制备实例3

[0176] 重复实例1,除了从聚合开始时开始在转化率每增加5%时以20份总共添加1.9g的DO。从NMR分析发现获得的聚合物的组成是:TFE 65.9%mol、MVE 33.1%mol、8-CNVE 1.0%mol,并且在121℃下的门尼粘度是82MU。当通过如上所述动态流变学测定时,发现此氟弹性体具有一定含量的长支链从而提供2.35的 $G'_{0.1}/G'_1$ 比率。

[0177] 对比制备实例4

[0178] 重复实例1,除了在初始加压阶段使用TFE(34.5%摩尔)和MVE(65.5%摩尔)的混

合物以达到21巴(2.1MPa)的压力,然后通过连续进料TFE(57.5%摩尔)和MVE(42.5%摩尔)的气体混合物直到总共1350g,将压力维持在21巴的设定点,并且不向反应器中进料D0。从NMR分析发现获得的聚合物的组成是:TFE 61.9%mol、MVE 37.1%mol、8-CNVE 1.0%mol,并且在121℃下的门尼粘度是60MU。当通过如上所述动态流变学测定时,发现此基本上不含长支链的直链氟弹性体具有3.82的 $G'_{0.1}/G'_{1.1}$ 比率。

[0179] 通用混配和固化程序

[0180] 将如上所述制备的氟弹性体与20phr的炭黑Cancarb N 990MT和0.70phr的BOAP在两辊开放式炼胶机中混合。将基板在加压的模具中固化,并且然后在空气循环烘箱中在下表中详述的条件下后处理。

[0181] 固化行为通过移动模头式流变仪(MDR)在170℃下通过测定以下特性表征:

[0182]  $M_L$ =最小扭矩(lb x in)

[0183]  $M_H$ =最大扭矩(lb x in)

[0184]  $t_{s2}$ =焦化时间,从 $M_L$ 上升两个单位的时间(秒);

[0185]  $t_{50}$ =达到50%固化状态的时间(秒);

[0186]  $t_{90}$ =达到90%固化状态的时间(秒);

[0187] 后固化后,对于从这些基板冲压出的样本根据ASTM D 412C标准来测定拉伸特性。

[0188] TS是以MPa计的拉伸强度;

[0189]  $M_{100}$ 是在100%伸长率下以MPa计的模量;

[0190] E.B.是以%计的断裂伸长率。

[0191] 已经根据ASTM D 395-B方法在范围从200℃至360℃的温度下在0环(#214级)上测定了压缩变形(CS)值;表中的值是对4个样本进行的测定的平均值。“断裂”的鉴定代表所有样本都经历了临界破坏并且不适于确定残余变形的测定。

[0192] 表1

[0193]

成分		实例1	实例2C	实例3C	实例4C
弹性体	重量份	100	100	100	100
$G'_{0.1}/G'_{1.1}$		2.05	2.35	1.56	3.82
N 990MT	重量份	20	20	20	20
BOAP	重量份	0.70	0.70	0.70	0.70

[0194] 表2

[0195]

样品		实例 1	实例 2C	实例 3C	实例 4C
$M_L$	(Nxm)	0.4	0.4	0.3	0.3
$M_H$	(Nxm)	9.4	10.5	7.9	8.8
$t_{s2}$	(s)	329.0	243.0	186.0	96.0
$t_{50}$	(s)	408.0	332.0	351.0	144.0
$t_{90}$	(s)	567.0	758.0	1107.0	726.0

[0196]

t <sub>95</sub>	(s)	630.0	988.0	1289.0	1161.0
模制条件：170°C 下 30 min					
后固化条件：在 290°C 下 (8 + 16) h					
机械特性 ASTM D412C					
TS	(MPa)	18.9	17.9	18.2	18.5
M <sub>100</sub>	(MPa)	8.5	10.3	6.9	5.1
E.B.	(%)	157	131	184	191
硬度	(肖氏 A)	66	69	64	65
在不同温度下 70 小时后压缩变形					
200°C	(%)	12	10	11	10
300°C	(%)	18	15	19	16
316°C	(%)	21	断裂	27	31
330°C	(%)	41	断裂	71	断裂
340°C	(%)	61	断裂	断裂	断裂
350°C	(%)	83	断裂	断裂	断裂
在不同温度下 24 小时后压缩变形					
350°C	(%)	43	断裂	断裂	断裂
360°C	(%)	75	断裂	断裂	断裂