

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96143720

※申請日期：96.11.19

※IPC 分類：C08L 27/12

C08L 27/18

一、發明名稱：(中文/英文)

含有水滑石之雙重固化氟聚合物組合物

DUAL CURE HYDROTALCITE CONTAINING FLUOROPOLYMER
COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 維那 瑪莉 愛奇爾 葛魯泰爾
GROOTAERT, WERNER MARIE ACHILLE
2. 羅伯特 艾德華 伊葛斯
EGGERS, ROBERT EDWARD

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年11月20日；11/561,677

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種固化氟聚合物組合物，其包含含有四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物、形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物。

【發明內容】

在另一態樣中，本發明係關於一種固化物件，該固化物件包含藉由包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物與形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物及參與過氧化物固化之助劑反應獲得之固化氟聚合物反應產物。該組合物進一步包含水滑石化合物。

在又一態樣中，本發明係關於一種固化氟聚合物之方法。氟聚合物包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元。該方法包含氟聚合物與形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物反應。

在另一態樣中，本發明係關於一種用於形成一成形物件之方法，該方法包含將包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物與形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物混合以形成固化

組合物。該方法進一步包含成形固化組合物以形成成形組合物且於固化溫度下固化該成形組合物。該方法可視情況進一步包含於高於固化溫度之溫度下後固化該成形組合物。

在另一態樣中，本發明係關於一種固化氟聚合物組合物，其包含含有四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物、形成具有含氮固化位點單體之交聯物之固化物、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物。

本發明之一目標在於提供具有改良的耐化學性且尤其在高溫水及蒸氣中改良(意即降低)的體積膨脹之固化氟彈性體組合物。本發明之另一目標在於提供具有改良的抗壓縮定型及在高溫水及蒸氣中比無水滑石之相同調配物更低體積膨脹的固化氟彈性體組合物。本發明之又一目標在於提供應用於包括化學加工(例如用於泵、軟管、密封墊等之密封件)之眾多工業中之材料。

本發明實施例之詳細內容陳述於下文實施方式中。本發明之其他特徵、目標及優勢將自實施方式及實例及申請專利範圍中顯而易見。

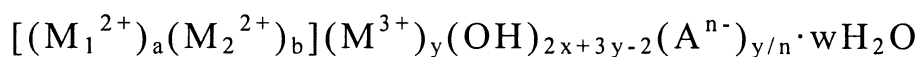
【實施方式】

本發明中所用之水滑石化合物可包含任何天然或合成之水滑石化合物或其混合物或等效物。尤其適當之水滑石化合物為合成或天然來源之碳酸氫Mg及/或碳酸氫Al礦物。天然化合物之實例包括水滑石 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及諸

如 碳 鎂 鉻 礦 $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 碳 鎂 鐵 礦 $\text{Mg}_6\text{Fe}(\text{III})_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 水 碳 錳 鎂 石 $\text{Mg}_6\text{Mn}(\text{III})_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及其類似物之水滑石群之成員。

水滑石化合物亦可為合成水滑石化合物。合成水滑石化合物之實例包括： $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (天然水滑石，其可經合成產生)、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$ 、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ 。市售之合成水滑石包括(例如)以商標 DHT-4ATM 及 DHT-4VTM 及 ZHT-4ATM 購自 Kisuma Chemicals BV, Veendam, the Netherlands 及購自 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland 之 HyciteTM 713 之彼等物。

可與本發明相關使用之水滑石化合物在其他實施例中亦包括由下式表示之彼等物：



其中 M_1^{2+} 表示選自由 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及 Ba^{2+} 組成之群之至少一種二價金屬； M_2^{2+} 表示選自由 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Sn^{2+} 組成之群之至少一種二價金屬； M^{3+} 表示三價金屬離子； A^{n-} 表示 n 價陰離子，諸如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 CH_3COO^- 、草酸二價陰離子或柳酸陰離子； a 及 b 各獨立表示 0 至 10 之值， x 表示 $a+b$ 之和且具有 1 至 10 之值， y 表示 1 至 5 之整數且 w 表示一實數。

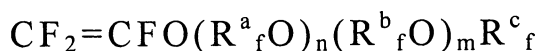
氟聚合物層中通常使用相對於氟彈性體量之 0.3 至 20 重

量%且較佳0.5及10重量%之間量之水滑石化合物。

適當氟聚合物包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元。全氟(脂族乙烯基)醚包括(例如)對應於以下通式之彼等物：

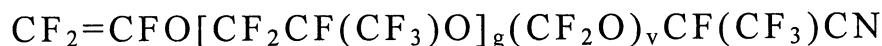
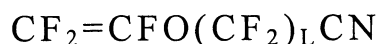


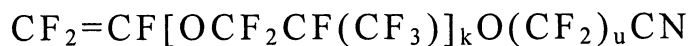
其中 R_f 表示可含有一或多個氧原子之全氟化脂族基團。特別之全氟(脂族乙烯基)醚包括對應於下式之彼等物：



其中 R_f^a 及 R_f^b 為1至6個碳原子之不同線性或分枝全氟伸烷基， m 及 n 各獨立為0至10且 R_f^c 為1至6個碳原子之全氟烷基。全氟(脂族乙烯基)醚之特定實例包括全氟(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-丙氧基丙基乙烯基)醚(PPVE-2)、全氟-(3-甲氧基-正丙基乙烯基)醚、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2-\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (其中 n 為0至6)及 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 。

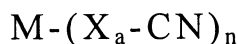
本文所述之氟聚合物進一步包含含氮固化位點單體或含氮固化位點單體之組合。該等含氮固化位點單體包括可用於聚合加工以增加氟聚合物中腈基量之含腈基固化位點單體。特別之含腈基固化位點單體包括含腈氟化烯烴及含腈乙烯基醚，諸如：





其中，參照上文各式，L為2至12；g為0至4；k為1至2；v為0至6；且u為1至4。R_f為全氟伸烷基或二價全氟醚基。該單體之實例包括(例如)全氟(8-氟基-5-甲基-3,6-二噁-1-辛烯)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 及 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 。通常0.1至約5莫耳百分數(mol %)之該等化合物作為固化位點單體併入氟聚合物中。在一些實施例中，併入之單體為0.2至約4 mol %，甚至1.3至2 mol %。

本文所述之氟聚合物可進一步包含腈端基。腈端基可藉由在氟化單體之自由基聚合起始使用含腈鹽或假鹵素在氟聚合物上獲得。用於聚合之適當含腈基鹽包括在鹽之陰離子中具有腈基之彼等物且詳言之對應於下式之彼等物：



其中M表示包括金屬陽離子或銨之單價或多價陽離子。X為O、S、Se或N；a具有0或1之值；且n對應於陽離子之價數。適當陽離子M包括有機(例如四烷基銨陽離子)及無機陽離子。尤其有用的為銨及金屬陽離子，包括諸如鈉及鉀之單價陽離子及諸如鈣及鎂之二價陽離子。鉀鹽之實例包括氟化鉀、氟酸鉀及硫氟酸鉀。

在氟聚合物中提供腈端基之其他方法包括如美國專利第6,841,625號中所述，在脫水劑之存在下將氟聚合物鏈中含有的鹽胺基轉換成腈基。或者，或另外如美國專利第6,166,157號中所述，碘基全氟烷基腈在自由基聚合中可用作鏈轉移劑以提供腈端基。

此外，假鹵素含腈化合物可用於提供腈端基。假鹵素含腈化合物為具有一或多個腈基且與其中腈基經鹵素原子置換之化合物行為類似之化合物。因此命名為"假鹵素"。用於聚合之假鹵素含腈化合物之特定實例包括NC-CN、NC-S-S-CN、NC-Se-Se-CN、NC-S-CN、NC-Se-CN、Cl-CN、Br-CN、I-CN及NC-N=N-CN。

含腈基鹽及/或假鹵素化合物之量通常相對於聚合引發劑之量作選擇。可選擇此比率以使得根據FT-IR量測法(如Grootaert等人之美國專利6,825,300 B2中所述)的腈端基之量為至少0.0002、至少0.0004或甚至至少0.0001。通常，腈鹽或假鹵素化合物中含有的腈基與引發劑之莫耳比為10:1至1:100或甚至2:1至1:50。

在一些實施例中，當所要者為彈性體時，氟聚合物將經固化。氟聚合物可以引起氟聚合物鏈相互鍵聯因而形成三維網狀物之任何方式固化。該等組份可包括形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑。在一些實施例中，形成具有含氮固化位點單體之交聯物為三嗪交聯物。

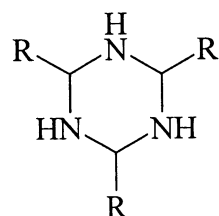
形成三嗪交聯物之催化劑包括在周圍條件下為固體或液體但在固化條件下引起交聯之化合物。該等化合物包括(例如)下式之含金屬化合物：



其中 A^{w+} 為諸如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 及 Ni^{2+} 之金屬陽離子；w等於金屬陽離子之價數； Y^{w-} 為平衡離子，通常為鹵

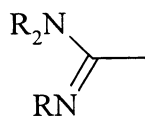
化物、硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽或其類似物且 v 為 1 至約 7 之整數。該等催化劑亦包括其他氮產生化合物，諸如尿素；六亞甲基四胺(優洛托品(urotropin))；胺基甲酸酯； $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ ；鹽酸脲；硫脲；諸如苯二甲醯胺之醯胺；諸如硫酸四胺銅(II)水合物之特定金屬胺錯合物；氮-路易斯酸加成物；羧醯胺，諸如草醯胺酸；縮二脲；未經取代之脘，諸如甲脘、鹽酸甲脘及乙酸甲脘；有機或無機酸之銨鹽及 EP 1,112,311(Maclachlan 等人)中所述之其他化合物。氮產生化合物可(例如)在 40 及 330°C 之間，例如在 90 及 220°C 之溫度下分解產生氮。

形成三嗪交聯物之其他有用催化劑包括經取代及未經取代之三嗪衍生物，諸如由下式表示之彼等物：



其中各 R 獨立為氫或經取代或未經取代之具有 1 至約 20 個碳原子之烷基、芳基或芳烷基。特定三嗪衍生物包括六氫-1,3,5-s-三嗪及乙醛氮三聚體。

在其他實施例中，形成三嗪交聯物之催化劑包括具有通式 $\text{X-Y}(-\text{Z})_n$ 之化合物。在該式中，X 為藉由式 I 表示之部分：



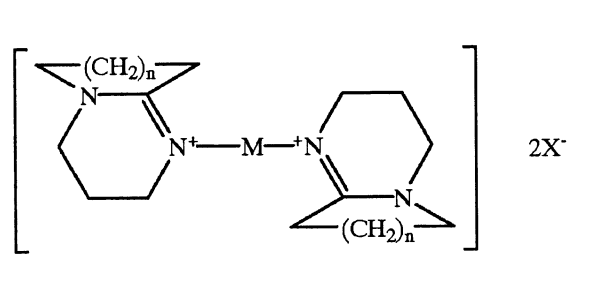
其中各R獨立為H、視情況經取代之烷基、烯基、芳基、烷芳基或烯基芳基；Y為一鍵或多價鍵聯基團；Z為H或根據式I之部分，其可與X相同或不同且n為1至3之整數。意即，在該等實施例中，催化劑可包括脒、雙脒、參脒或四-脒。此外，含脒固化劑可包含XYZ_n材料之鹽或XYZ_n材料鹽之前體可單獨或以混合物提供。當使用鹽時，陰離子可包括(例如)全氟化羧酸鹽陰離子，諸如全氟己二酸鹽。

其他催化劑實施例包括(例如)具有式R¹C(OR²)=NH之醯亞胺酯及其鹽，其中R¹及R²獨立為經取代或未經取代之烷基、芳基、芳烷基或烯基。R¹及R²各可具有1至20個碳原子。經取代R¹及R²基團中之取代基實例包括鹵素(例如氯、氟、溴及碘)、氰基、烷氧基及羧基。此外，一或多個碳原子可經由諸如氧或氮之雜原子取代。有用基團之特定實例包括氟烷基(例如C₁至C₂₀氟烷基)、全氟烷基(例如C₁至C₂₀全氟烷基)及全氟聚醚基(諸如美國專利5,266,650中所述之彼等物)。在特別實施例中，R¹為全氟烷基且R²為C₁至C₁₀烷基。在其他實施例中，R¹可經第二個醯亞胺酯基(意即-C(OR²)=NH基)取代。醯亞胺酯可(例如)以其HCl鹽形式或另一無機或有機酸之鹽形式使用。醯亞胺酯催化劑之量可自每100份氟聚合物(以重量計)(phr)0.05至10份醯亞胺酯，尤其0.1變化至5 phr。

在其他實施例中，形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑具有通式R₁R₂R₃N·HA，其中基團HA為酸且各R₁、R₂及R₃獨立地與C₁至C₂₀烷基、C₃至C₂₀環基或雜環

基、 $R_f(\text{CH}_2)_x$ -(其中 R_f 為 C_1 至 C_8 線性或分枝氟化烷基、環烷基或氧烷基且 x 為 1 至 4) 相同或不同或與另一 R 基之鍵以使氮鍵結至亞胺基或雜環基或為其一部分。兩個或多個 R 基可鍵聯以形成視情況包含雜原子之環基、雙環基或芳族基。該等催化劑之特別實例(例如)描述於美國專利 6,794,457(Grootaert 等人)中。

形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑之其他實施例包括諸如美國專利 6,657,012(Grootaert 等人)中所述彼等物之二價金屬胺錯合物。二價金屬胺錯合物包括由下文通式提供之彼等物：

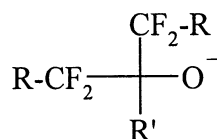


其中 M 為二價金屬， X 為陰離子性基團且 n 為 2 至 6。

在其他實施例中，形成具有含氮固化位點單體之三嗪交聯物之催化劑為催化劑組合物，其包括具有通式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_k^{(+)}\}_n$ 或單獨或以混合物添加之其前體之化合物。在通式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_k^{(+)}\}_n$ 中， R 選自 C^1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_3 - C_{20} 環烷基或環烯基及 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基(其可未經氟化、經部分氟化或經全氟化)， $\{R(A)_n\}^{(-n)}$ 為酸陰離子或酸衍生物陰離子且 n 為陰離子中 A 基團之數目。 Q 選自磷、氮、硫、砷及銻，各 R' 獨立選自氫及經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基及 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基。

在其他實施例中，對於上文所述之催化劑組合物，A選自由 CO_2^- ； $-\text{O}^-$ （其中R選自芳基或烷基）及 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2-$ （其中n選自1至100）； SO_3^- ； SO_2^- ； SO_2NH^- ； PO_3^- ； $\text{CH}_2\text{OPO}_3^-$ ； $(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2^-$ ； $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ ； OSO_3^- ； $\text{SO}_2\text{NR}'^-$ ； $\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}'^-$ 及 $\text{SO}_2\text{CRSO}_2\text{R}'^-$ （其中R及R'各自如上文定義）組成之群。

在一些實施例中， $\text{R}(\text{A}_n)^{n-}$ 由下文通式提供：



其中各R獨立為H、鹵基、烷基、芳基、芳烷基或環烷基且其亦可經鹵化、氟化或全氟化，另外其中兩個或多個R及R'基團可一起形成環且各R基團獨立可含有一或多個雜原子且其中R'與R相同，其限制條件為R'不能為鹵基。

在催化劑組合物之其他實施例中， QR'_k 之前體係選自由苯基三甲基銨、四戊基銨、四丙基銨、四己基銨、四庚基銨、四甲基銨、四丁基銨、三丁基苄基銨、三丁基烯丙基銨、四苄基銨、四苯基銨、二苯基二乙基胺基銨、三苯基苄基銨、8-苄基-1,8-二氮雙環[5.4.0]十一-7-烯鎗、苄基參(二甲基胺基)磷及雙(苄基二苯基磷)亞銨組成之群。

在催化劑組合物之其他實施例中， QR'_k 之前體係選自由四甲基磷、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、三苯基苄基磷及四苯基磷組成之群。

在催化劑組合物之其他實施例中， $\text{R}(\text{A})_n$ 之前體具有選

自由 RCOOM 、 ROSO_3M 、 RSO_3M 及 ROM 組成之群之通式，其中 M 係選自鹼、鹼金屬或鹼土金屬。催化劑組合物之其他實例包括其中 $\text{R}(\text{A}_n)$ 為 $(^{\cdot-})\text{OOC}-(\text{CX}_2)_t-\text{COO}(^{\cdot-})$ 之彼等物，其中 t 為 0 至 10 且各 X 獨立選自 H 、 F 及 Cl 。

在其他實施例中，形成具有含氮固化位點單體之三嗪交聯物之催化劑可為諸如四苯基錫之有機錫化合物及此項技術中已知用作該催化劑之其他實施例。

在一些實施例中，水滑石可有助於催化三嗪交聯物之形成。在該等實施例中，水滑石係用作共催化劑，其中亦添加如上文所述之另一催化劑。水滑石在一些實例中亦可用作產生優良抗水膨脹性之填充劑。

本文所述之氟聚合物組合物除了形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑之外可包含可參與固化含氮固化位點之固化劑。該等固化劑包括(例如)雙胺酚及雙醯胺脲。

氟聚合物亦可使用一或多種過氧化物固化劑伴隨形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑固化。適當過氧化物固化劑通常為於固化溫度下產生自由基之彼等物。二烷基過氧化物及雙(二烷基過氧化物)(兩者各自在高於約 50°C 之溫度下分解)為特別實施例。特別實例包括第三丁基過氧化物，其具有附於過氧基氧原子之第三碳原子。其中此類型之過氧化物為 2,5-二甲基-2,5-(第三丁基過氧基)己炔-3 及 2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷。其他過氧化物包括選自諸如過氧化二異丙苯、過氧化二苯甲醯基、過苯甲酸第三丁酯、 α,α' -雙(第三丁基過氧基二異丙基苯)及

二[1,3-二甲基-3-(第三丁基過氧基)-丁基]碳酸酯之化合物之彼等物。在一些實施例中，使用每100份全氟彈性體約3份過氧化物。

氟聚合物組合物可進一步包含固化氟彈性體調配物中所用之任何其他材料。例如，組合物可進一步包含參與過氧化物固化之助劑。助劑在一些實施例中可包含能夠與過氧化物合作以提供有用固化氟聚合物之多元不飽和化合物。該等助劑通常可添加每一百份氟聚合物0.1至10份(例如每一百份1至5份)之量。參與過氧化物固化之助劑之實例包括三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、三(異三聚氰酸甲基烯丙酯)、參(二烯丙基胺)-s-三嗪、磷酸三烯丙酯、N,N-二烯丙基丙烯醯胺、六烯丙基磷醯胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二醯胺；異三聚氰酸三乙烯酯、2,4,6-三乙烯基甲基三矽氧烷、三(5-降冰片烯-2-亞甲基)三聚氰酸酯、1,3,5-三乙烯基環己烷、四乙烯基矽烷及四烯丙基矽烷。其他有用助劑包括EP 0,661,304 A1、EP 0,784,064 A1及EP 0,769,521 A1中所述之雙-烯烴，包括通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}_f\text{CH}=\text{CH}_2$ 之彼等物，其中一或多個H原子可經由諸如氟之鹵素原子置換且 R_f 為 C_1 至 C_{10} 線性或分枝及至少部分氟化之伸烷基、伸環烷基或氧基伸烷基。類似地，含有 $\text{CH}_2=\text{CHR}_f$ 側基之聚合物係用作固化劑。該等固化劑係例如描述於美國專利第5,585,449號中。

在一些實施例中，助劑之混合物或組合可展現超過使用單一助劑之改良。例如，四烯丙基矽烷與異三聚氰酸三烯

丙酯之混合物可產生比單獨異三聚氰酸三烯丙酯更佳之加工(例如脫模)。

本文所述之氟聚合物組合物可進一步含有添加劑，諸如碳黑、穩定劑、增塑劑、潤滑劑、填充劑、煙霧狀二氧化矽(例如購自 Degussa, Parsippany, NJ之Aerosil® R-972)、全氟聚醚及加工助劑，氟聚合物混合熟悉任何該等添加劑，其限制條件為填充劑具有用於所要服務條件之足夠穩定性。

碳黑填充劑通常可用於影響諸如組合物之模數、抗張強度、伸長率、硬度、耐磨性、傳導率及加工性之特性。碳黑之實例包括命名為N-991、N-990、N-908及N-907之MT碳黑(中粒子熱裂碳黑)；FEF N-550；及大粒徑爐法碳黑。當使用大粒徑碳黑時，每一百份氟聚合物1至70分填充劑通常足夠。

在一些實施例中，與包含單獨過氧化物固化或單獨含氮固化位點單體固化之組合物相比，本文所述之雙固化系統(意即含氮固化位點單體交聯及過氧化物固化)提供增加之交聯密度及因而諸如抗壓縮定型、耐化學性及/或耐熱性之改良特性。至少當與過氧化物固化之組合物相比較時，傳統認為含氮固化位點單體交聯，尤其三嗪交聯對抗高溫水及蒸氣環境不穩定。本發明者之發現在於將水滑石添加至雙固化系統中出現例如三嗪交聯之益處(諸如低壓縮定型)，同時減少通常與三嗪交聯之彈性體相關之不利的熱不穩定性。

本文所述之氟聚合物組合物可固化且可藉由混合一或多種氟聚合物、形成具有含氮固化位點單體之三嗪交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物製備。亦可添加任何其他所需之添加劑。混合可在習知橡膠加工裝置中進行。所要量之混合成份可添加至未經硫化之氟聚合物中且隨後藉由使用諸如內混合器、輥筒研磨機或任何其他便利混合設備之任何常用橡膠混合設備立即混雜或混合。混合加工中混合物之溫度通常不應上升超過約 120°C。在混合中，組份較佳均勻遍及整個組合物分布。

本實施方式之氟聚合物組合物包括包含能夠固化以產生氟彈性體之氟聚合物膠及具有含氮固化位點之氟塑料聚合物之混合物之組合物。在該等實施例中，氟塑料可包含源於一或多個氟化單體之含氮固化位點及單元。該等組合物可進一步用於提供固化成形物件及乳膠摻合物。含氮固化位點可藉由諸如上文所述彼等物之含氮固化位點單體提供。在特別實施例中，一或多個氟化單體係選自由全氟烯烴(諸如四氟乙烯、六氟丙烯及其類似物)、全氟乙烯基醚(諸如全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基乙烯基醚及其類似物)及其組合組成之群。

混合物可隨後諸如藉由擠壓(例如成膜形、管形或軟管形)或藉由模製(例如成片形或o-環形)加工及成形。成形之組合物可隨後加熱以固化氟聚合物組合物以形成固化物件。如此固化之成形組合物可於高於固化溫度之溫度下進

一步後固化。

經混合之混合物之模製或壓製固化通常於足以在所要時期適當壓力下固化混合物之溫度下進行。例如，在第一固化步驟中，組合物可在便於形成比氮固化位點交聯物更多過氧化物交聯物之溫度下固化。可進行第二步加熱以開始額外氮固化位點固化及過氧化物固化。第二步加熱可例如為在足以完成三嗪固化之溫度及時間下後固化(例如在烘箱中)。特定時間、溫度及壓力可藉由熟習此項技術者選擇且不特定受限。

在一些實施例中，源於固化本文所述之組合物之全氟彈性體提供比標準過氧化物級氟彈性體更佳之耐熱性及耐化學性。

實例

除非另外指出，否則實例及說明書其他部分中所有份、百分數及比率均以重量計且實例中使用之所有試劑自一般化學供應商，諸如 Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, MO 獲得或購得或者可藉由習知方法合成。

在以下實例中使用該等縮寫：in=英吋，g=公克，min=分鐘，phr=每一百份橡膠之份，hr=小時， $^{\circ}\text{C}$ =攝氏溫度， $^{\circ}\text{F}$ =華氏溫度，psi=每平方英吋之磅，MPa=兆帕且 N-m=牛頓-米。

以下縮寫用於通篇實例中：

縮寫	說明
AEROSIL R972	二氧化矽，以商標"AEROSIL R972"可購自 Degussa AG, Düsseldorf, Germany
TAS	四烯丙基矽烷
Varox DBPH-50HP	一種有機過氧化物，可購自 R.T.Vanderbilt Co., Norwalk, CT
TAIC-DLC	三聚氰酸三烯丙酯乾燥液體濃縮物(72%活性TAIC於惰性載劑上)，可購自 Natrochem, Savannah, GA
DHT-4A	一種合成水滑石，可購自 Kyowa Chemical Industry Co., Kagawa, Japan
PMVE	全氟(甲基乙烯基醚)，購自 Anles Plus, Saint Petersburg, Russia
MV5CN	$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ ，購自 Anles Plus, Saint Petersburg, Russia
TBPPA	全氟己二酸雙四丁基磷；如US 7,019,083(Grootaert等人)催化製備中以全氟己二酸中和氫氧化四丁基磷製備。
聚合物1	48.7 wt % TFE、47.6 wt % PMVE及3.7 wt % MV5CN之共聚物
聚合物2	47.8 wt % TFE、47.0 wt % PMVE及5.2 wt % MV5CN之共聚物
CM(催化母體混合物)	20重量% TBPPA及80重量%聚合物1之摻合物
N-550 FEF Black	命名為N-550碳黑的ASTM，以商標"STATEX"購自 Colombian Chemicals, Brazil

實例 1-3 及 比較實例 A-C

添加表 1 中指出之其他添加劑，將氟聚合物膠(300 g)混合於二輥研磨機上。壓製固化經混合之混合物且隨後後固化經模製之測試片及 O-環。壓製固化及後固化之後，量測自後固化之測試板切割之啞鈴之物理特性。於 O-環上量測

壓縮定型。

表 1

組份	EX 1	EX 2	EX 3	CE A	CE B	CE 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
剩餘腈含量， ^{a,b} 莫耳 %	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

^a16小時200℃後固化之後；完全壓製固化及後固化之後，量測不含N-550之樣品之腈含量及三嗪比率。

^b剩餘腈含量藉由給定樣品在2264 cm^{-1} 下FT-IR峰高與校正曲線相關獲得，校正曲線藉由在2264 cm^{-1} 下量測具有變化-CN含量(該-CN含量藉由¹⁹F NMR光譜學測定)之一群樣品之峰高製得。

^c三嗪比率藉由使用1541 cm^{-1} 及1578 cm^{-1} 之間峰(三嗪最大峰在1556 cm^{-1})之FTIR光譜之內插及基線校正峰高且除以2216 cm^{-1} 及2638 cm^{-1} 之間峰(C-F拉伸諧波)之內插基線校正峰高量測。

結果

如表1中指出，尤其在實例2與比較實例B(其中不存在CM)比較時，上文所述組合物中之水滑石促進三嗪交聯物

之形成。此外，在分別與比較實例A及C比較之實例1及3中，水滑石增加各固化組合物中存在之三嗪之量。流變學、物理特性、壓縮定型、體積膨脹顯示於表2-4中。

固化流變學測試使用未經固化之混合樣品使用以商標 Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000 由 Alpha Technologies, Akron, Ohio 市售之流變儀根據 ASTM D 5289-93a 於 177°C 下，無前熱，12 分鐘消逝時間及 0.5 度電弧進行。量測在不獲得平臺或最大扭矩 (M_H) 之指定時期獲得之最低扭矩 (M_L) 及最大扭矩兩者。亦量測扭矩比 M_L 增加 2 單位之時間 (t_{s2})，扭矩達到等於 $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ 之值之時間 (t'_{50}) 及扭矩達到 $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ 之時間 (t'_{90})。結果報導於表 2(下文)中。

表 2^a

	EX 1	EX 2	EX 3	CE A	CE B	CE 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流變學量測在添加 N-550 之前進行。

除非表 3 及 4 中另外指出，否則製備實例 1-3 及比較實例 A-C 中製備之固化組合物之壓製固化片 (150 mm x 150 mm x 2.0 mm) 用於藉由在約 6.9 Mpa 之壓力及 177°C (350°F) 之溫度下壓製 15 min 之物理特性測定。壓製固化片藉由曝露於

200°C (392°F) 空氣之熱度下 16 hrs 後固化。所有試樣在測試之前返回至周圍溫度。

物理特性

斷裂拉伸強度、斷裂伸長率及 50% 伸長率之模數根據 ASTM D 412-92 使用由 ASTM Die D 自相應試樣切割之樣品測定。

硬度使用 ASTM D 2240-85 方法 A 以 A-2 型肖氏硬度計量測。

除非另外指出，否則表 3(下文)報導實例 1-3 及比較實例 A-C 之固化組合物之後固化片之物理特性。

表 3^{a, b}

	EX 1	EX 2	EX 3	CE A	CE B	CE C
斷裂拉伸強度, MPa(psi)	14.78 (2143)	nm	14.81 (2128)	13.82 (2005)	nm	16.62 (2410)
斷裂伸長率, %	101	nm	97	101	nm	119
50%模數, MPa(psi)	4.65 (675)	nm	4.85 (704)	4.26 (618)	nm	3.66 (531)
肖氏A硬度	80	nm	77	79	nm	75

^a"nm" 意謂 "未量測"

^b在量測物理特性之前添加 N-550

實例 1-3 及比較實例 A-C 之固化組合物之試樣在 214 O-環 (0.139 in 截面, 1.0 in ID) 中壓製固化及後固化。試樣之壓縮定型使用 ASTM 395-89 方法 B 量測。永久定型之百分數結果報導於表 4(下文)中。

表 4

	EX 1	EX 2	EX 3	CE A	CE B	CE C
^a 壓縮定型，%	35	nm	39	40	nm	43
^b 體積膨脹，%	2.0	nm	1.4	3.2	nm	3.4

在表 4(上文)中 "nm" 意謂 "未量測"

^a在 25% 偏轉下 230°C 持續 70 hrs

^b在 230°C 下去離子水中老化 168 小時

本發明之多種修正及改變可藉由熟習此項技術者不偏離本發明之範疇及精神進行且應瞭解本發明不過度受限於本文陳述之說明性實施例。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種可固化之氟聚合物組合物，其包含含有四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物、形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物。本發明亦提供一種包含可固化組合物之經固化氟聚合物反應產物之物件及一種用於形成一成形物件之方法。

六、英文發明摘要：

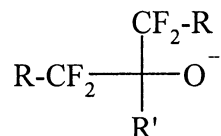
Provided is a curable fluoropolymer composition comprising a fluoropolymer comprising interpolymerized units of tetrafluoroethylene, perfluoro(aliphatic vinyl) ether, and a nitrogen-containing cure site monomer; a catalyst to form cross-links with the nitrogen-containing cure site monomer; an organic peroxide; a co-agent to participate in a peroxide cure; and a hydrotalcite compound. Also provided is an article comprising the cured fluoropolymer reaction product of the curable composition and a method for forming a shaped article.

十、申請專利範圍：

1. 一種可固化之氟聚合物組合物，其包含：
 - a) 包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物；
 - b) 形成具有該含氮固化位點單體之交聯物之催化劑；
 - c) 有機過氧化物；
 - d) 參與過氧化物固化之助劑；及
 - e) 水滑石化合物。
2. 如請求項1之組合物，其中形成具有該含氮固化位點單體之交聯物之該催化劑形成三嗪交聯物。
3. 如請求項2之組合物，其中形成具有該含氮固化位點單體之交聯物之該催化劑係選自脘、雙脘、三脘或四脘。
4. 如請求項1之組合物，其中形成具有該含氮固化位點單體之交聯物之該催化劑為催化劑組合物，該催化劑組合物包括單獨或以混合物形式添加之具有通式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_k\}^{(+)}_n$ 之化合物或其前體，其中R係選自C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₃-C₂₀環烷基或環烯基及C₆-C₂₀芳基或芳烷基，此外其中R可未經氟化、經部分氟化或經全氟化， $\{R(A)_n\}^{(-n)}$ 為酸陰離子或酸衍生物陰離子，n為該陰離子中A基團之數目，Q係選自磷、氮、硫、砷及銻，各R'獨立選自氫及經取代或未經取代之C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基及C₆-C₂₀芳基或芳烷基。
5. 如請求項4之組合物，其中A係選自由以下各基團組成之群：CO₂⁻；-O⁻，其中R選自芳基或烷基及C_nF_{2n+1}CH₂-，

其中 n 係選自 1 至 100 ; SO_3^- ; SO_2^- ; SO_2NH^- ; PO_3^- ; $\text{CH}_2\text{OPO}_3^-$; $(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2^-$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$; OSO_3^- ; $\text{SO}_2\text{NR}'^-$; $\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}'^-$ 及 $\text{SO}_2\text{CRSO}_2\text{R}'^-$, 其中 R 及 R' 各自如請求項 3 中所定義。

6. 如請求項 4 之組合物, 其中 $\text{R}(\text{A}_n)^{n-}$ 係由以下通式提供:



其中各 R 獨立為 H 、鹵基、烷基、芳基、芳烷基或環烷基且其亦可經鹵化、氟化或全氟化, 此外其中兩個或多個 R 及 R' 基團可一起形成環, 且各 R 基團獨立可含有一或多個雜原子且其中 R' 與 R 相同, 其限制條件為 R' 不能為鹵基。

7. 如請求項 4 之組合物, 其中 QR'_k 之前體係選自由苯基三甲基銨、四戊基銨、四丙基銨、四己基銨、四庚基銨、四甲基銨、四丁基銨、三丁基苄基銨、三丁基烯丙基銨、四苄基銨、四苯基銨、二苯基二乙基胺基銨、三苯基苄基銨、8-苄基-1,8-二氮雙環[5.4.0]十一-7-烯鎗、苄基參(二甲基胺基)磷及雙(苄基二苯基磷)亞銨組成之群。
8. 如請求項 4 之組合物, 其中 QR'_k 之前體係選自由四甲基磷、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、三苯基苄基磷及四苯基磷組成之群。
9. 如請求項 4 之組合物, 其中 $\text{R}(\text{A})_n$ 之前體具有選自由

RCOOM、ROSO₃M、RSO₃M及ROM組成之群之通式，其中M選自氫、鹼金屬或鹼土金屬。

10. 如請求項4之組合物，其中R(A_n)為⁽⁻⁾OOC-(CX₂)_t-COO⁽⁻⁾，其中t為0至10且各X係獨立選自H、F及Cl。
11. 如請求項1之組合物，其中形成具有該含氮固化位點單體之交聯物之該催化劑為氮產生化合物。
12. 如請求項1之組合物，其中形成具有該含氮固化位點單體之交聯物之該催化劑為有機錫化合物。
13. 如請求項1之組合物，其中該含氮固化位點單體包含含腈單體。
14. 如請求項1之組合物，其中參與過氧化物固化之該助劑係選自三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、三(甲基烯丙基)異三聚氰酸酯、參(二烯丙基胺)-s-三嗪、磷酸三烯丙酯、N,N-二烯丙基丙烯醯胺、六烯丙基磷醯胺、N,N,N',N'-四烷基四苯二甲醯胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二醯胺、異三聚氰酸三乙烯酯、2,4,6-三乙基甲基三矽氧烷、三(5-降冰片烯-2-亞甲基)三聚氰酸酯、1,3,5-三乙基環己烷、四乙基矽烷、四烯丙基矽烷及其組合。
15. 如請求項1之組合物，其進一步包含煙霧狀二氧化矽。
16. 如請求項1之組合物，其中參與過氧化物固化之該助劑係選自具有通式CH₂=CHR_fCH=CH₂之彼等物，其中R_f為經氟化之C₁至C₁₀線性伸烷基、分枝伸烷基、伸環烷基或氧基伸烷基。

17. 如請求項16之組合物，其中 R_f 係經全氟化。
18. 如請求項1之組合物，其進一步包含含有含氮固化位點及源於一或多種氟化單體之單元的氟塑料。
19. 如請求項18之組合物，其中該氟化單體係選自由全氟烯烴、全氟乙烯基醚及其組合組成之群。
20. 一種可固化之氟聚合物組合物，其包含：
 - a) 包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物；
 - b) 形成具有含氮固化位點單體之交聯物之固化劑；
 - c) 有機過氧化物；
 - d) 參與過氧化物固化之助劑；及
 - e) 水滑石化合物。
21. 如請求項20之組合物，其中形成具有該含氮固化位點單體之交聯物之該固化劑係選自雙胺酚及雙醯胺脲。
22. 一種物件，其包含以下各物之經固化氟聚合物反應產物：
 - a) 包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物；
 - b) 形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑；
 - c) 有機過氧化物；
 - d) 參與過氧化物固化之助劑；及
 - e) 水滑石化合物。
23. 一種用於形成固化物件之方法，該方法包含：
 - a) 將包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化

位點單體之互聚合單元之氟聚合物與形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物混合以形成可固化之組合物；

b)成形該可固化之組合物以形成一成形組合物；

c)於固化溫度下固化該成形組合物；及

d)視情況於高於該固化溫度之溫度下後固化該成形組合物。

24. 一種用於形成一固化物件之方法，該方法包含：

a)將包含四氟乙烯、全氟(脂族乙烯基)醚及含氮固化位點單體之互聚合單元之氟聚合物與形成具有含氮固化位點單體之交聯物之催化劑、有機過氧化物、參與過氧化物固化之助劑及水滑石化合物混合以形成可固化之組合物；

b)固化該可固化之組合物以產生一固化組合物；

c)成形該固化組合物；及

d)視情況於高於固化溫度之溫度下後固化該成形組合物。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)