(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 5 月 11 日 (11.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/078040 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 214/26 (2006.01) *C08F 216/14* (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/124635

(22) 国际申请日: 2022 年 10 月 11 日 (11.10.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111302034.2 2021年11月4日 (04.11.2021) CN

(71) 申请人: 中昊晨光化工研究院有限公司 (**ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国四川省自贡市富顺县晨光路193号, Sichuan 643201 (CN)。

(72) 发明人: 刘波 (**LIU, Bo**); 中国四川省自贡市富顺县晨光路193号, Sichuan 643201 (CN)。 余金龙 (**YU, Jinlong**); 中国四川省自贡市富顺县晨光路193号, Sichuan 643201 (CN)。 肖忠良 (**XIAO, Zhongliang**); 中国四川省自贡市富顺县晨光路193号, Sichuan 643201 (CN)。 张廷健 (**ZHANG, Tingjian**); 中国四川省自贡市富顺县晨光路193号, Sichuan 643201 (CN)。 钟子强 (**ZHONG, Ziqiang**); 中国四川省自贡市富顺县晨光路193号, Sichuan 643201 (CN)。 林周骏 (**LIN, Zhoujun**); 中国四川省自贡市富顺县晨光路193号, Sichuan 643201 (CN)。

(74) 代理人: 北京路浩知识产权代理有限公司 (**CN-KNOWHOW INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED**); 中国北京市海淀区中关村大街11号9层965, Beijing 100086 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** HIGH-TEMPERATURE-RESISTANT PERFLUOROETHER FLUORORUBBER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种耐高温全氟醚氟橡胶及其制备方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a high-temperature-resistant perfluoroether fluororubber and a preparation method therefor. The perfluoroether fluororubber is in chain segments A-B distribution, wherein chain segment A is formed by polymerizing tetrafluoroethylene and perfluoroalkyl vinyl ether in a first molar ratio of (75-85):(15-25), chain segment B is formed by polymerizing tetrafluoroethylene and perfluoroalkyl vinyl ether in a second molar ratio of (45-60):(40-55), and chain segment B accounts for 35-45% of the total molar weight of chain segment A and chain segment B. The perfluoroether fluororubber of the present invention can withstand a high temperature of 300℃, has low hardness and pressure change, and has good medium resistance and processability.

(57) 摘要: 本发明提供一种耐高温全氟醚氟橡胶及其制备方法。所述全氟醚氟橡胶为A-B链段分布，其中：所述链段A由第一摩尔比(75～85):(15～25)的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚聚合而成；所述链段B由第二摩尔比为(45～60):(40～55)的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚聚合而成；所述链段B的占所述链段A和链段B的总摩尔量的35～45%。本发明的全氟醚氟橡胶可耐300℃高温、硬度和压变较低，耐介质性能和加工性能良好。

WO 2023/078040 A1

一种耐高温全氟醚氟橡胶及其制备方法

交叉引用

本申请要求2021年11月4日提交的专利名称为“一种耐高温全氟醚氟橡胶及其制备方法”的第202111302034.2号中国专利申请的优先权，其全部公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

本发明涉及高分子材料技术领域，尤其涉及一种耐高温全氟醚氟橡胶及其制备方法。

背景技术

高温全氟醚氟橡胶主要采用四氟乙烯(TFE)与全氟烷基乙烯基醚(PAVE)为主要共聚单体，使用含氰基全氟烯烃、含溴或碘烯烃、含二烯烃为硫化点单体进行共聚合，目前国外杜邦、大金、苏威、3M 等公司已工业化。耐高温全氟醚氟橡胶中 TFE/PAVE 摩尔比为（55~75）:（25~35），所得产品可耐 300℃高温、并耐已知 1600 多种有机或无机溶剂，备受石油化工、半导体工业等行业青睐。其 Tg 约为-2℃~0℃。

专利 CN110713564A 报道了一种宽温域全氟醚橡胶的合成方法及其全氟醚橡胶，只能在低于 250℃的高温环境中使用，不能满足太高的高温环境。

专利 CN107868163A、CN1120343 报道了全氟醚弹性体的制备方法，所制备的全氟醚弹性体不能满足耐高温性能。

USP 4487903 涉及使用下 I 式的全氟乙烯基醚制备含氟弹性体共聚物，采用 TFE 与 PAVE 进行共聚，由于聚合体系加入了 PAVE 单体，聚合时间长达 96h，非常不利于生产。

I 式：$CF_2=CF-(O-CF_2)_n-CF_3(n=3\sim5)$

发明内容

为此，本发明提供一种耐高温全氟醚氟橡胶及其制备方法。

具体而言，本发明提供一种耐高温全氟醚氟橡胶，所述全氟醚氟橡胶为 A-B 链段分布，其中：

所述链段 A 由第一摩尔比（75~85）:（15~25）的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚（PAVE）聚合而成；

所述链段 B 由第二摩尔比为（45~60）:（40~55）的四氟乙烯与 PAVE 聚合而成；

所述链段 B 的摩尔量占所述链段 A 和链段 B 的总摩尔量的 35~45%。

本发明发现，通过对链段 A、链段 B，以及链段 A 与链段 B 的摩尔比进行上述优化后，可以提高全氟醚氟橡胶的耐高温性（可耐 300℃高温），同时具有较低的硬度和压变，以及耐介质性能和加工性能良好。

优选的，所述全氟烷基乙烯基醚选自全氟乙基乙烯基醚（PEVE）、全氟丙基乙烯基醚（PPVE）中的一种或两种。

本发明提供一种上述的耐高温全氟醚氟橡胶的制备方法，包括如下步骤：

具有所述第一摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚在去离子水、乳化剂、引发剂、硫化点单体、链转移剂的体系中，进行第一聚合反应，而后回收未反应单体；加入具有所述第二摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚，进行第二聚合反应，回收未反应单体，制得耐高温全氟醚氟橡胶。

优选地，所述第一聚合反应的温度为 80~90℃，压力为 2.0~3.0Mpa；所述第二聚合反应的温度为 80~90℃，压力为 1.5~2.0Ma。

优选的，所述乳化剂为全氟辛酸盐，其盐类为铵盐、钠盐或钾盐；所述乳化剂的用量为单体总投料质量的 0.01~5%。

优选的，所述引发剂选自过硫酸铵和/或过硫酸钾；所述引发剂的用量为单体总投料质量的 0.01~8%。

优选的，所述链转移剂为全氟碘代烷烃，优选 1,2-二碘全氟乙烷和/或 1,4-二碘全氟丁烷；所述链转移剂的用量为单体总投料质量的 0.01~5%。

优选的，所述硫化点单体为全氟亚甲基二烯烃；所述硫化点单体的用

量为单体总投料质量的 0.3~5%。

优选的，所述全氟亚甲基二烯烃为 $CH_2=CH-(CF_2)_n-CH=CH_2$，其中 n 为 2~6 的整数。本发明进一步发现，上述硫化点单体使全氟醚弹性体可采用过氧化物硫化体系进行交联硫化，同时，橡胶端点的碘原子在自由基的作用下非常容易脱除，进而有利于促进过氧化物的硫化。并且，上述硫化点单体有利于提高全氟醚氟橡胶的加工流动性能。

在一些具体的实施例中，所述耐高温全氟醚氟橡胶的制备方法包括如下步骤:

1）向反应釜中加入去离子水，去除反应釜内的空气，向反应釜中加入乳化剂后升温至 80~90℃，而后加入具有所述第一摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的第一混合单体至釜内压力 2.0~3.0Mpa，加入引发剂、硫化点单体和链转移剂进行聚合反应，持续加入所述第一混合单体，保持釜内温度为 80~90℃，压力为 2.0~3.0Mpa，当所述第一混合单体的加入量为投料总量的 55~65%时结束反应，回收未反应单体;

2）而后加入具有所述第二摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的第二混合单体至釜内压力为 1.5~2.0Mpa，当所述第二混合单体的加入量为投料总量的 35~45%时结束反应，回收未反应单体，得到乳液;

3）对所述乳液进行电解质凝聚后洗涤、干燥，制得耐高温全氟醚氟橡胶。

作为优选，本发明的凝聚、洗涤和干燥采用本领域常规工艺进行。

基于上述方案，本发明的有益效果如下:

本发明提供的全氟醚氟橡胶为 A-B 链段分布，聚合过程分两个阶段:第一阶段制备全氟醚氟橡胶的耐高温段（链段 A），链段 A 分子链中具有较高含量的 TFE 单体，使全氟醚橡胶具有耐高温性能，第二阶段制备全氟醚氟橡胶的橡胶段（链段 B），制得的耐高温全氟醚氟橡胶乳液经凝聚、洗涤、干燥，得耐高温全氟醚氟橡胶产品可耐 300℃高温、硬度和压变较低，耐介质性能和加工性能良好。

具体实施方式

以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

实施例中未注明具体技术或条件者，按照本领域内的文献所描述的技术或条件，或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可通过正规渠道商购买得到的常规产品。

实施例 1

本实施例提供一种耐高温全氟醚氟橡胶的制备方法，包括如下步骤：

1）在 50L 的反应釜中加入 30L 去离子水，反应釜进行抽空处理，至氧含量≤30ppm；

2）向反应釜加入全氟辛酸铵 35g，升温至 90℃后，加入 TFE/PEVE=80/20（摩尔比）的混合单体，将反应釜内的压力升至 2.8MPa，加入 15g 过硫酸钾、25g 1,2-二碘全氟乙烷和 60g CH_2=CH-$(CF_2)_6$-CH=CH_2，进行聚合反应，待混合单体加入量为 6.4kg 时，结束反应；

3）快速回收未反应单体，直至釜内表压为 0KPa，向反应釜中加入 TFE/PEVE=45/55（摩尔比）的混合单体，将反应釜内的压力升至 1.6MPa，待反应单体加入量为 3.6kg 时，结束反应；

4）回收未反应单体，得到耐高温全氟醚氟橡胶乳液，加入硝酸凝聚，去离子水洗涤，在温度 110℃、真空度-85Kpa 条件下干燥 10h，得到耐高温全氟醚氟橡胶产品 10.0Kg。

对所制备的耐高温全氟醚氟橡胶的性能进行检测，结果如下：

链段 A 与链段 B 的摩尔比为 64：36，门尼粘度 82，氟含量 72.6%，拉伸强度 28.6MPa，伸长率为 120%，硬度 82Ha，压缩变形 18%，耐 310℃×70h 后，强度 27.5MPa，伸长率为 110%。

实施例 2

本实施例提供一种耐高温全氟醚氟橡胶的制备方法，包括如下步骤：

1）在 50L 的反应釜中加入 30L 去离子水，反应釜进行抽空处理，至氧含量≤30ppm；

2）向反应釜加入全氟辛酸铵 35g，升温至 85℃后，加入 TFE/PPVE=76/24（摩尔比）的混合单体，将反应釜内的压力升至 2.5MPa，加入 36g 过硫酸钾、30g 1,2-二碘全氟丁烷和 80g CH_2=CH-$(CF_2)_6$-CH=CH_2，进行聚合反应，待混合单体加入量为 6.8kg 时，结束反应；

3）快速回收未反应单体，直至釜内表压为 0KPa，向反应釜中加入 TFE/PPVE=45/55（摩尔比）的混合单体，将反应釜内的压力升至 1.8MPa，待反应单体加入量为 4.0kg 时，结束反应；

4）回收未反应单体，得到耐高温全氟醚氟橡胶乳液，加入硝酸凝聚，去离子水洗涤，在温度 110℃、真空度-85Kpa 条件下干燥 10h，得到耐高温全氟醚氟橡胶产品 10.2Kg。

对所制备的耐高温全氟醚氟橡胶的性能进行检测，结果如下：

链段 A 与链段 B 的摩尔比为 60：40，门尼粘度 65，氟含量 72.2%，拉伸强度 29.2MPa，伸长率为 130%，硬度 80Ha，压缩变形 20%，耐 310℃×70h 后，强度 27.5.7MPa，伸长率为 130%。

实施例 3

本实施例提供一种耐高温全氟醚氟橡胶的制备方法，包括如下步骤：

1）在 50L 的反应釜中加入 30L 去离子水，反应釜进行抽空处理，至氧含量≤30ppm；

2）向反应釜加入全氟辛酸铵 35g，升温至 82℃后，加入 TFE/PPVE=82/18（摩尔比）的混合单体，将反应釜内的压力升至 2.0MPa，加入 55g 过硫酸钾、45g 1,2-二碘全氟丁烷和 100g CH_2=CH-$(CF_2)_6$-CH=CH_2，进行聚合反应，待混合单体加入量为 7.0kg 时，结束反应；

3）快速回收未反应单体，直至釜内表压为 0KPa，向反应釜中加入 TFE/PPVE=58/42（摩尔比）的混合单体，将反应釜内的压力升至 1.6MPa，待反应单体加入量为 3.8kg 时，结束反应；

4）回收未反应单体，得到耐高温全氟醚氟橡胶乳液，加入硝酸凝聚，

去离子水洗涤，在温度 110℃、真空度-85Kpa 条件下干燥 10h，得到耐高温全氟醚氟橡胶产品 10.5Kg。

对所制备的耐高温全氟醚氟橡胶的性能进行检测，结果如下:

链段 A 与链段 B 的摩尔比为 58: 42，门尼粘度 52，氟含量 72.6%，拉伸强度 30.7MPa，伸长率为 110%，硬度 78Ha，压缩变形 17%，耐 310℃ × 70h 后，强度 29.5.7MPa，伸长率为 110%。

对比例 1

本对比例提供一种全氟醚氟橡胶的制备方法，其与实施例 1 的区别仅在于，步骤 2）中，向反应釜中加入 TFE/PEVE=65/35（摩尔比）的混合单体。

所得产品的链段 A 与链段 B 的摩尔比为 45: 55，门尼粘度 81，氟含量 72.5%，拉伸强度 27.5MPa，伸长率为 130%，硬度 80Ha，压缩变形 18%，耐 310℃ × 70h 后，强度 16.2.MPa，伸长率为 90%。

对比例 2

本对比例提供一种全氟醚氟橡胶的制备方法，其与实施例 1 的区别仅在于，对步骤 2）混合单体加入量为 4.8kg、步骤 3）的混合单体的添加量 5.3kg。

所得产品的链段 A 与链段 B 的摩尔比为 43: 47，门尼粘度 65，氟含量 72.6%，拉伸强度 25.0MPa，伸长率为 130%，硬度 78Ha，压缩变形 19%，耐 310℃ × 70h 后，强度 15.8MPa，伸长率为 80%。

最后应说明的是: 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制; 尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解: 其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换; 而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

工业实用性

本发明提供一种耐高温全氟醚氟橡胶及其制备方法。所述全氟醚氟橡

胶为 A-B 链段分布，其中：所述链段 A 由第一摩尔比（75~85）:（15~25）的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚聚合而成；所述链段 B 由第二摩尔比为（45~60）:（40~55）的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚聚合而成；所述链段 B 的占所述链段 A 和链段 B 的总摩尔量的 35~45%。本发明的全氟醚氟橡胶可耐 300℃高温、硬度和压变较低，耐介质性能和加工性能良好，具有较好的经济价值和应用前景。

权 利 要 求 书

1. 一种耐高温全氟醚氟橡胶，其特征在于，所述全氟醚氟橡胶为 A-B 链段分布，其中：

所述链段 A 由第一摩尔比（75~85）:（15~25）的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚聚合而成；

所述链段 B 由第二摩尔比为（45~60）:（40~55）的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚聚合而成；

所述链段 B 的摩尔量占所述链段 A 和链段 B 的总摩尔量的 35~45%。

2. 根据权利要求 1 所述的耐高温全氟醚氟橡胶，其特征在于，所述全氟烷基乙烯基醚选自全氟乙基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚中的一种或两种。

3. 一种权利要求 1 或 2 所述的耐高温全氟醚氟橡胶的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

具有所述第一摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚在去离子水、乳化剂、引发剂、硫化点单体、链转移剂的体系中，进行第一聚合反应，而后回收未反应单体；加入具有所述第二摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚，进行第二聚合反应，回收未反应单体，制得耐高温全氟醚氟橡胶。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述第一聚合反应的温度为 80~90℃，压力为 2.0~3.0Mpa；所述第二聚合反应的温度为 80~90℃，压力为 1.5~2.0Ma。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的制备方法，其特征在于，所述乳化剂为全氟辛酸盐，其盐类为铵盐、钠盐或钾盐；所述乳化剂的用量为单体总投料质量的 0.01~5%。

6. 根据权利要求 3-5 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述引发剂选自过硫酸铵和/或过硫酸钾；所述引发剂的用量为单体总投料质量的 0.01~8%。

7. 根据权利要求 3-6 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述链

转移剂为全氟碘代烷烃，优选1,2-二碘全氟乙烷和/或1,4-二碘全氟丁烷；所述链转移剂的用量为单体总投料质量的0.01~5%。

8. 根据权利要求 3-7 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述硫化点单体为全氟亚甲基二烯烃;所述硫化点单体的用量为单体总投料质量的0.3~5%。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述全氟亚甲基二烯烃为 CH_2=CH-$(CF_2)_n$-CH=CH_2，其中 n 为 2~6 的整数。

10. 根据权利要求 3-9 任一项所述的制备方法，其特征在于，包括以下步骤:

1）向反应釜中加入去离子水，去除反应釜内的空气，向反应釜中加入乳化剂后升温至80~90℃，而后加入具有所述第一摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的第一混合单体至釜内压力为 2.0~3.0Mpa，加入引发剂、硫化点单体和链转移剂进行聚合反应，持续加入所述第一混合单体，保持釜内温度为80~90℃，压力为2.0~3.0Mpa，当所述第一混合单体的加入量为投料总量的55~65%时结束反应，回收未反应单体;

2）而后加入具有所述第二摩尔比的四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的第二混合单体至釜内压力为 1.5~2.0Mpa，当所述第二混合单体的加入量为投料总量的35~45%时结束反应，回收未反应单体，得到乳液;

3）对所述乳液进行电解质凝聚后洗涤、干燥，制得耐高温全氟醚氟橡胶。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/124635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 214/26(2006.01)i; C08F 293/00(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i; C08F 2/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; DWPI; WPABS; WPABSC; ENTXTC; ENTXT; CNKI; Web of science: 四氟乙烯, TFE, PTFE, 全氟, 乙烯基醚, 全氟乙基乙烯基醚, 全氟丙基乙烯基醚, PAVE, PEVE, PPVE, 间歇, 聚合, 橡胶, 高温, tetrafluoroethylene, vinyl ether, batch polymerization, rubber, high temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102977250 A (NANJING COMP. TECH. MATERIALS CO., LTD. et al.) 20 March 2013 (2013-03-20) description, paragraphs 0004-0017	1-10
A	CN 107868163 A (ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 03 April 2018 (2018-04-03) description, paragraphs 0005-0034	1-10
A	JP 2004175916 A (UNIMATEC KK) 24 June 2004 (2004-06-24) description, paragraphs 0039-0042	1-10
A	CN 104530292 A (ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 22 April 2015 (2015-04-22) description, paragraphs 0003-0024	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 January 2023	**17 January 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/124635

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 102977250 A	20 March 2013	CN 102977250 B	30 March 2016
CN 107868163 A	03 April 2018	None	
JP 2004175916 A	24 June 2004	JP 3924242 B2	06 June 2007
CN 104530292 A	22 April 2015	CN 104530292 B	24 August 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/124635

A. 主题的分类

C08F 214/26(2006.01)i; C08F 293/00(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i; C08F 2/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS; CNTXT; DWPI; WPABS; WPABSC; ENTXTC; ENTXT; CNKI; Web of science: 四氟乙烯, TFE, PTFE, 全氟, 乙烯基醚, 全氟乙基乙烯基醚, 全氟丙基乙烯基醚, PAVE, PEVE, PPVE, 间歇, 聚合, 橡胶, 高温, tetrafluoroethylene, vinyl ether, batch polymerization, rubber, high temperature

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102977250 A (南京肯特复合材料有限公司等) 2013年3月20日 (2013-03-20) 说明书第0004-0017段	1-10
A	CN 107868163 A (中昊晨光化工研究院有限公司) 2018年4月3日 (2018-04-03) 说明书第0005-0034段	1-10
A	JP 2004175916 A (UNIMATEC KK) 2004年6月24日 (2004-06-24) 说明书第0039-0042段	1-10
A	CN 104530292 A (中昊晨光化工研究院有限公司) 2015年4月22日 (2015-04-22) 说明书第0003-0024段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年1月3日	2023年1月17日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 李亚坤 电话号码 010-62084210

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/124635

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102977250	A	2013年3月20日	CN	102977250	B	2016年3月30日
CN	107868163	A	2018年4月3日	无			
JP	2004175916	A	2004年6月24日	JP	3924242	B2	2007年6月6日
CN	104530292	A	2015年4月22日	CN	104530292	B	2016年8月24日