



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104487508 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201380033218. 0

CO8K 5/24(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 25

CO8F 214/26(2006. 01)

(30) 优先权数据

13/531697 2012. 06. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/047457 2013. 06. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/004419 EN 2014. 01. 03

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 C. J. 比斯 P. A. 莫肯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

CO8L 27/12(2006. 01)

CO8K 5/3465(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

可固化含氟弹性体组合物

(57) 摘要

用邻苯二甲酰肼的胍盐或羟胺盐固化剂固化包含具有含腈固化位点单体的共聚单元的含氟弹性体的含氟弹性体组合物。

1. 可固化组合物,包含:
 - A) 含氟弹性体,所述含氟弹性体包含含腈基团的固化位点单体的共聚单元;和
 - B) 肼或羟胺的邻苯二甲酰肼盐。
2. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述邻苯二甲酰肼盐为邻苯二甲酰肼肼盐。
3. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述邻苯二甲酰肼盐为邻苯二甲酰肼羟胺盐。
4. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,还包含固化促进剂。
5. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,还包含除了所述邻苯二甲酰肼盐之外的固化剂。
6. 固化的制品,其由权利要求 1 所述的组合物制成。
7. 根据权利要求 6 所述的固化的制品,其具有根据 ASTM D1414 测量的在暴露于 225℃ 水中至少 70 小时之后小于 5% 的体积溶胀,以及根据 ASTM D395 测量的,在 300℃, 70 小时, 25% 压缩下小于 70% 的压缩形变。

可固化含氟弹性体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化含氟弹性体组合物,并且更具体地涉及包含特定邻苯二甲酰肼盐作为固化剂的含氟弹性体组合物。

背景技术

[0002] 含氟弹性体已实现了优异的商业成功并被用于遭遇恶劣环境的各种各样的应用,具体地讲发生暴露于高温和腐蚀性化学品的那些最终用途中。例如,这些聚合物常常被用于飞机发动机的密封件、油井钻探设备、以及高温下操作的工业设备用密封元件中。

[0003] 含氟弹性体的优异特性很大程度上归因于构成这些组合物中聚合物主链的主要部分的共聚氟化单体单元的稳定性和惰性。此类单体包括偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯以及全氟(烷基乙烯基)醚。为了充分开发弹性体特性,通常将含氟弹性体交联,即硫化。为此,使小部分固化位点单体与氟化单体单元共聚。尤其优选包含至少一个腈基团的固化位点单体,例如全氟-8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯。此类组合物描述于美国专利 4,281,092 ;4,394,489 ;5,789,489 ;5,789,509 以及 WO 2011084404 中。

[0004] 二偕胺脒类(美国专利 5,668,221)以及双脘脒类(美国专利 5,605,973 ;5,637,648)已经用作用于具有腈基团固化位点的含氟弹性体的固化剂。这些固化可以是易烧焦的,即交联可在组合物最终成形之前开始。另外,固化剂需要从昂贵的原料进行复杂的多步合成。

[0005] 其它含氮亲核化合物已用于交联具有腈基团固化位点的含氟弹性体(美国专利 6,638,999 B2)。这些固化剂中的一些是易烧焦的,然而其它固化剂在橡胶研磨温度下是挥发性的。

[0006] 具有侧氨基脒和脘脒基团的含氟聚合物也是已知的(美国专利 7,300,985 B2)。这些聚合物需要附加的聚合物改性步骤以便形成交联。

发明内容

[0007] 本发明涉及可固化含氟弹性体组合物,所述含氟弹性体组合物包含具有腈基团固化位点的含氟弹性体并包含邻苯二甲酰肼盐作为固化剂。更具体地,本发明涉及可固化组合物,所述可固化组合物包含:

[0008] A) 含氟弹性体,所述含氟弹性体包含

[0009] 含腈基团的固化位点单体的共聚单元;和

[0010] B) 肼或羟胺的邻苯二甲酰肼盐。

[0011] 本发明的另一个方面是由上述组合物制成的固化的制品。

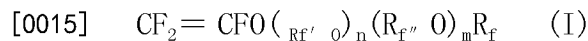
具体实施方式

[0012] 可用于本发明组合物中的含氟弹性体可以是部分氟化的或全氟化的。含氟弹性体优选包含以所述含氟弹性体的总重量计介于 25 和 70 重量%之间的第一单体的共聚单元,

所述第一单体可为偏二氟乙烯 (VF₂) 或四氟乙烯 (TFE)。所述氟弹性体中的其它单元由一种或多种不同于所述第一单体的其它共聚单体组成, 所述共聚单体选自含氟单体、烯烃、以及它们的混合物。含氟单体包括含氟烯烃和含氟乙烯基醚。

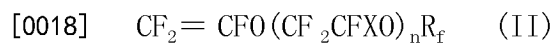
[0013] 可用于制备含氟弹性体的含氟烯烃包括但不限于偏二氟乙烯 (VF₂)、六氟丙烯 (HFP)、四氟乙烯 (TFE)、1,2,3,3,3-五氟丙烯 (1-HPFP)、1,1,3,3,3-五氟丙烯 (2-HPFP)、三氟氯乙烯 (CTFE) 和氟乙烯。

[0014] 可用于制备含氟弹性体的含氟乙烯基醚包括但不限于全氟(烷基乙烯基)醚。适用作单体的全氟(烷基乙烯基)醚 (PAVE) 包括具有下式的那些:



[0016] 其中 R_{f'} 和 R_{f''} 是不同的具有 2-6 个碳原子的直链或支化的全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地为 0-10, 并且 R_f 为具有 1-6 个碳原子的全氟烷基基团。

[0017] 一类优选的全氟(烷基乙烯基)醚包括具有下式的组合物:



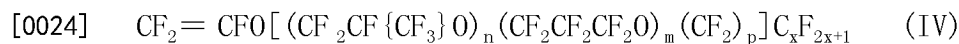
[0019] 其中 X 为 F 或 CF₃, n 为 0-5, 并且 R_f 为具有 1-6 个碳原子的全氟烷基基团。

[0020] 一类最优选的全氟(烷基乙烯基)醚包括那些醚, 其中 n 为 0 或 1, 并且 R_f 包含 1-3 个碳原子。此类全氟化醚的例子包括全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚) (PEVE) 和全氟(丙基乙烯基醚) (PPVE)。其它可用的单体包括具有下式的那些:



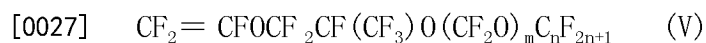
[0022] 其中 R_f 为具有 1-6 个碳原子的全氟烷基基团, m = 0 或 1, n = 0-5, 并且 Z = F 或 CF₃。优选的此类成员是其中 R_f 为 C₃F₇, m = 0 并且 n = 1 的那些。

[0023] 其它全氟(烷基乙烯基)醚单体包括具有下式的化合物:



[0025] 其中 m 和 n 独立地 = 0-10, p = 0-3, 并且 x = 1-5。该类的优选成员包括其中 n = 0-1, m = 0-1, 并且 x = 1 的化合物。

[0026] 可用全氟(烷基乙烯基醚)的其它例子包括

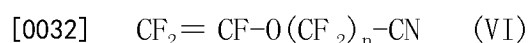


[0028] 其中 n = 1-5, m = 1-3, 并且其中优选地 n = 1。

[0029] 如果 PAVE 的共聚单元存在于本发明所用的含氟弹性体中, 则 PAVE 含量基于所述含氟弹性体的总重量计一般在 25 重量%至 75 重量%的范围内。如果使用全氟(甲基乙烯基醚), 则所述含氟弹性体优选包含介于 30 和 65 重量%之间的共聚 PMVE 单元。

[0030] 可用于本发明所用的含氟弹性体中的烯烃包括但不限于乙烯和丙烯。如果烯烃的共聚单元存在于所述含氟弹性体中, 则烯烃含量一般为 4 至 30 重量%。

[0031] 含氟弹性体还包含至少一种固化位点单体的共聚单元, 所述共聚单元的量通常为 0.1-5 摩尔%。该范围优选介于 0.3-1.5 摩尔%之间。尽管可存在多于一种类型的固化位点单体, 但最常使用一种固化位点单体, 并且其包含至少一个腈取代基基团。合适的固化位点单体包括含腈氟化烯烃、含腈氟化乙烯基醚。可用的含腈固化位点单体包括下面所示的式的那些。



[0033] 其中 n = 2-12, 优选 2-6;

[0034] $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}[\text{CF}_2-\text{CFCF}_3-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CFCF}_3-\text{CN}$ (VII)

[0035] 其中 $n = 0-4$, 优选 $0-2$;

[0036] $\text{CF}_2 = \text{CF}-[\text{OCF}_2\text{CFCF}_3]_x-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$ (VIII)

[0037] 其中 $x = 1-2$, 并且 $n = 1-4$; 以及

[0038] $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (IX)

[0039] 其中 $n = 2-4$ 。

[0040] 优选式 (VIII) 的那些。尤其优选的固化位点单体为具有腈基团和三氟乙烯基醚基团的全氟化聚醚。最优选的固化位点单体为

[0041] $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ (X)

[0042] 即全氟 (8- 氰基 -5- 甲基 -3,6- 二氧杂 -1- 辛烯) 或 8-CNVE。

[0043] 本发明的第一方面是可固化组合物, 所述可固化组合物包含 A) 含氟弹性体, 所述含氟弹性体包含含腈基团的固化位点单体的共聚单元; 以及 B) 肼或羟胺的邻苯二甲酰肼盐。

[0044] 邻苯二甲酰肼可任选地包含在芳环上的一个或多个官能团, 例如烃基团、卤素、腈、醚、芳族基团、胺、酯、硝基基团或砜。另外, 邻苯二甲酰肼 N-H 基团中的一个可任选地被 N-R 取代, 其中 R 为烷基或芳基基团。邻苯二甲酰肼可为一酰肼、二酰肼或多酰肼。

[0045] 肼或羟胺的邻苯二甲酰肼盐可通过用肼或羟胺在溶剂中的溶液处理邻苯二甲酰肼, 然后分离盐而制成。

[0046] 据推测, 这些邻苯二甲酰肼盐通过使结合腈基团的聚合物链二聚反应以形成 1,2,4- 三唑或咪唑二唑环, 从而交联含氟弹性体来充当固化剂。邻苯二甲酰肼盐比如如肼或叔丁基咪唑盐的固化剂较不易挥发, 使得邻苯二甲酰肼盐固化剂较不容易在混合和成形过程中挥发。

[0047] 为了用作这些含氟弹性体的主要的或唯一的固化剂, 邻苯二甲酰肼盐的含量应为约 0.05 至 7 份邻苯二甲酰肼盐每 100 份含氟弹性体, 优选约 0.1 至 3 份邻苯二甲酰肼盐每 100 份含氟弹性体, 最优选约 0.5 至 2 份邻苯二甲酰肼盐每 100 份含氟弹性体。如本文所用, 除非另外指明, “份数” 是指重量份。

[0048] 可通过考虑固化特性, 例如形成最大移动模头流变仪 (MDR) 扭矩的时间和可固化组合物的最小门尼焦烧, 来选择邻苯二甲酰肼盐的适当含量。最佳的含量将取决于含氟弹性体和邻苯二甲酰肼盐的特定组合。

[0049] 任选地, 可将固化促进剂, 例如在固化温度下释放氨的化合物, 与邻苯二甲酰肼盐固化剂组合使用。在固化温度下分解以释放氨的化合物的例子包括公开于 U. S. 6, 281, 296 B1 和 U. S. 2011/0009569 中的那些。

[0050] 任选地, 除了邻苯二甲酰肼盐之外, 还可使用常用于交联具有腈基团固化位点的含氟弹性体的另一种固化剂。此类其它固化剂的例子包括但不限于二氨基双酚 AF、2,2- 双(3-氨基-4-苯胺基苯基) 六氟丙烷、单脘或双脘、单氨基脘或双氨基脘、单偕胺脘或双偕胺脘、或有机过氧化物加上助剂。

[0051] 可将添加剂诸如炭黑、含氟聚合物微粉、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料以及通常用于含氟弹性体配混中的加工助剂掺入本发明的组合物中, 前体条件是它们对于预期使用条件具有足够的稳定性。

[0052] 本发明的可固化组合物可通过使用标准橡胶配混程序将含氟弹性体、邻苯二甲酰肼盐以及其它组分混合来制备。例如,组分可在双辊橡胶磨上,在密炼机(例如 Banbury[®] 密炼机)或挤出机中混合。然后可通过施加热和/或压力使可固化组合物交联(即,固化)。当利用压塑时,一般在压力固化循环之后是后固化循环,在所述后固化循环其间,经压力固化的组合物在超过 300°C 的升高温度下加热数小时。

[0053] 本发明的可固化组合物可用于制备垫圈、管材和密封件。此类固化的制品一般通过在压力下将可固化组合物与各种添加剂的配混制剂模塑,固化所述部件,然后使其进行后固化循环来制备。经固化的组合物具有优异的热稳定性、耐蒸煮和耐化学品性。暴露于 225°C 水中至少 70 小时,优选 168 小时,最优选至少 336 小时后的体积溶胀 (ASTM D1414) 小于 5%。另外,压缩形变 (300°C, 70 小时, 25% 压缩) (ASTM D395) 小于 70%。经固化的组合物尤其可用于诸如用于制造半导体装置的密封件和垫圈的应用中,并且可用于高温机动车用途的密封件中。

[0054] 其它包含脘固化位点的含氟聚合物,诸如含氟塑料可替代本发明组合物中的含氟弹性体。

[0055] 现在由特定实施例对本发明进行例证,其中除非另外指明,否则所有份数均按重量计。

[0056] 实例

[0057] 测试方法

[0058] 固化特性

[0059] 在以下条件下,使用 Monsanto MDR 2000 仪器测量固化特性:

[0060] 移动模头频率 :1.66Hz

[0061] 摆动幅度 :±0.5 度

[0062] 温度 :除非另有说明,190°C,

[0063] 样品尺寸 :盘具有 1.5 英寸 (38mm) 的直径

[0064] 测试持续时间 :30 分钟

[0065] 记录以下固化参数:

[0066] M_H :最大扭矩水平,以 dN·m 为单位

[0067] M_L :最小扭矩水平,以 dN·m 为单位

[0068] T_{c90} :至最大扭矩的 90% 的时间,分钟

[0069] 试样由弹性体与适当添加剂配混制备,如下面实例中列出的配方中所描述的。配混在橡胶磨中进行。将经研磨的组合物形成为片材,并且将 10g 样品冲切成盘以形成试样。

[0070] O 形环样品的压缩形变根据 ASTM D395 来测定。记录平均值。

[0071] 水中的体积溶胀根据 ASTM D1414 在 225°C 下持续表中所示的时间来测量。

[0072] 固化剂的热重量分析 (TGA) 在 N_2 气氛下以 10°C /min 的加热速率从 20 至 350°C 来进行。

[0073] 实例中使用以下含氟弹性体聚合物:

[0074] FFKM1- 根据美国专利 5,789,489 中所述的一般方法制备三元共聚物,所述三元共聚物包含 61.8 摩尔%的 TFE 单元,37.4 摩尔%的 PMVE 单元和 0.80 摩尔%的 8-CNVE 单元。

[0075] FFKM2-FFKM1 聚合物,其已在热空气箱中于 275°C 下热处理 3 小时以便至少部分地

使聚合物端基脱羧。

[0076] 制备以下固化剂用于实例中。

[0077] 邻苯二甲酰肼肼盐

[0078] 按照 H. J. Barber 等人, Journal of the Chemical Society, 1948, 第 1458 页的一般程序。在配备有磁力搅拌棒和进一步附接到 N₂ 源的冷凝器的 250mL 圆底烧瓶中装入用 10.0g (61.7mmol, 购自 Aldrich) 邻苯二甲酰肼、9.57g (191mmol, 购自 Aldrich) 肼水合物以及 60mL 水。将所述混合物加热至 90℃, 此时其成为基本上均匀的, 然后趁热过滤。将滤液加入约 1L 的乙醇中, 然后通过过滤收集沉淀并在室温下在真空中干燥以提供 9.0g (46mmol, 75% 收率) 的蓬松的白色粉末。TGA 分析示出至 150℃ 的 15.7 重量% 损失 (16.5% 是肼的理论损失)。

[0079] 邻苯二甲酰肼羟胺盐

[0080] 在配备有磁力搅拌棒、滴液漏斗和进一步附接到 N₂ 源的冷凝器的 500mL 圆底烧瓶中装入 2.5g (15mmol, 购自 Aldrich) 邻苯二甲酰肼和 100mL 无水 DMF (购自 Aldrich)。将混合物加热至 100℃ 以溶解邻苯二甲酰肼, 冷却至室温, 然后通过滴液漏斗快速加入 3.0g (45mmol, 购自 Aldrich, 50 重量% H₂O 溶液) 羟胺。将所得的澄清淡黄色溶液在室温下搅拌 2 小时, 然后通过滴加到 1L 甲苯中沉淀。通过过滤除去细小白色粉末, 用甲苯洗涤, 然后在室温下在真空中干燥以提供 2.9g (15mmol, 100% 收率) 的产品。TGA 分析示出至 110℃ 的 16.9 重量% 损失 (16.9% 是羟胺的理论损失)。

[0081] 实例 1-2

[0082] 可固化组合物以在表 I 中所示的比例在双辊橡胶磨上配混。经配混的组合物在表 I 中标记为实例 1 (邻苯二甲酰肼肼盐) 和实例 2 (邻苯二甲酰肼羟胺盐)。经配混的组合物的固化特性也示出在表 I 中。O 形环通过将可固化组合物在 190℃ 的温度下压力固化 Tc90 加 5 分钟, 然后在温度从室温缓慢上升之后, 在氮气气氛中在 305℃ 下后固化 26 小时而制成。压缩形变和体积溶胀值也示出在表 I 中。

[0083] 为了将本发明组合物的体积溶胀与现有技术组合物的体积溶胀进行比较, O 形环由类似的化合物制成, 但包含 0.25phr 脲, 而不是邻苯二甲酰肼盐作为固化剂。在暴露于 225℃ 水中仅 168 小时之后, 脲固化的 O 形环表现出 15.7% 体积溶胀。

[0084] 表 I

[0085]

配方 (phr [±])	实例 1	实例 2
FFKM1	100	0
FFKM2	0	100
炭黑 MT N990	30	30
邻苯二甲酰肼肼盐	1.47	0
邻苯二甲酰肼羟胺盐	0	1.48

固化特性		
M_L (dN · m)	5.02	1.96
M_H (dN · m)	19.8	7.46
Tc90, 分钟	5.06	24
压缩形变 (300°C, 70 小时, 25% 压缩), %	22	36
体积溶胀 (70 小时), %	1.1	1.8

[0086] 每一百重量份含氟弹性体 1 重量份