



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90104818.6

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C08K 5/14

[45]授权公告日 1995年1月11日

[24]颁证日 94.10.30

[21]申请号 90104818.6

[22]申请日 90.7.24

[30]优先权

[32]89.7.24 [33]IT[31]21277 A / 89

[73]专利权人 奥西蒙特公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 格拉齐耶拉·基奥迪尼

阿蒂利奥·拉戈斯蒂纳

C08L 27 / 12

米歇尔·梅伦达 安娜·米努蒂洛

C07C409 / 16

埃齐奥·蒙泰索奥

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 刘元金

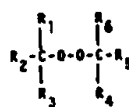
说明书页数:

附图页数:

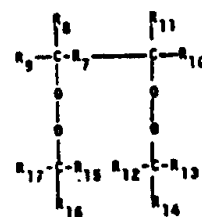
[54]发明名称 含溴或碘的氟弹体与有机过氧化物的可硫化的混合物

[57]摘要

本发明描述了以含溴或碘的氟弹体为基础的混合物，它可以用自由基中间体硫化，硫化时只放出少量有毒的溴代或碘代甲烷蒸汽，其特点在于，它们含有以下结构式的过氧化物作为交联剂，其中取代基 R<sub>1</sub> 至 R<sub>17</sub> 的意义见说明书中的定义。



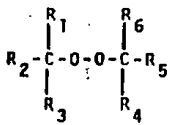
(I)



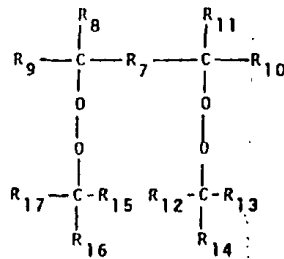
(II)

## 权利要求书

1.以在聚合链上含有溴和/或碘的氟弹体为基础、以有机过氧化物作为自由基交联剂构成的可硫化的混合物,其特征在于,所述过氧化物由化学式(I)的单过氧化物和化学式(II)的双过氧化物中选择:



(I)



(II)

其中:

$R_1$ 、 $R_6$ 可以相同或不同,为 $C_2$ - $C_4$ 烷基;

$R_3$ 、 $R_4$ 可以相同或不同,为 $C_1$ - $C_4$ 烷基;

$R_2$ 、 $R_5$ 可以相同或不同,为 $C_1$ - $C_4$ 烷基、苯基、被 $C_1$ - $C_4$ 烷基取代的苯基;

$R_7$ 是 $C_1$ - $C_6$ 亚烷基、 $C_2$ - $C_6$ 亚烯基、 $C_2$ - $C_6$ 亚炔基、亚苯基;

$R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 可以相同或不同,为 $C_1$ - $C_2$ 烷基;

$R_{13}$ 、 $R_{15}$ 可以相同或不同,为 $C_2$ - $C_4$ 烷基;

$R_{12}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 可以相同或不同,为 $C_1$ - $C_4$ 烷基;

条件是,当 $R_7$ 为亚苯基时, $R_8$ 、 $R_{11}$ 可以相同或不同,为 $C_2$ - $C_4$ 烷基。

2.根据权利要求1的混合物,其中过氧化物是双(1,1-二甲基丙基)过氧化物。

3.根据权利要求1的混合物,其中过氧化物是双(1,1-二乙基丙基)过氧化物。

4.根据权利要求1的混合物,其中过氧化物是双(1-乙基-1-甲基丙基)过氧化物。

5.根据权利要求1的混合物,其中过氧化物是1,1-二乙基丙基,1-乙基-1-甲基丙基过氧化物。

物。

6.根据权利要求1的混合物,其中过氧化物是2,5-二甲基-2,5-二叔戊基过氧己烷。

7.根据权利要求1的混合物,其中还含有0.1至1份(重量)的苯并噻唑或其衍生物。

8.根据权利要求7的混合物,其中苯并噻唑衍生物是巯基苯并噻唑二硫化物。

9.根据权利要求1的混合物,其中还含有0.1至2份(重量)的N-苯基马来酰亚胺。

本发明涉及以含Br或I的氟弹体(fluoroelastomer)为基础、加有特殊的有机过氧化物构成的混合物,它在硫化时只放出少量有毒的溴代或碘代甲烷蒸汽。

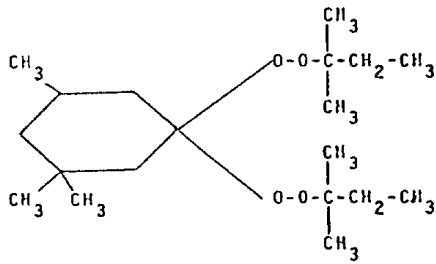
用有机过氧化物将氟弹体硫化是广为人知的,这些氟弹体沿聚合链和/或在链的末端有溴或碘原子作为硫化部位。

在这种氟弹体中,溴或碘是在聚合阶段使用溴化或碘化共聚单体(例如氟溴化烯烃、溴化或碘化的氟代乙烯基醚),或是在聚合中使用溴化或碘化的化合物作为链转移剂而引入到弹性体大分子中的。

在上述弹性体的过氧化物硫化中,通常使用饱和的或不饱和的脂族有机过氧化物,例如:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷,它们在硫化过程中生成甲基自由基。这些自由基与氟弹体中含有的溴或碘相结合,形成高毒性的挥发性产物溴代或碘化甲烷,碘代甲烷还是一种致癌物。

因此,虽然用过氧化物使含Br或I的氟弹体硫化时,所得的硫化制品对蒸汽及其它侵蚀性试剂的稳定性比用离子型硫化剂所得的制品有改进,但另一方面,用过氧化物硫化显然对负责所述弹性体加工的操作人员的健康有严重危害。

另外,利用在分解时完全不排放或只放出少量甲基自由基的过氧化物来避免上还有害排放物的缺点也是行不通的,因为这种过氧化物完全不能、或只能微弱地硫化这种氟弹体。例如,很显然,若使用以下结构式的有机过缩酮型(perketalic)过氧化物,它在分解时主要生成乙基自由基和仅仅少量的甲基自由基,但它不能硫化含溴或碘的氟弹体。

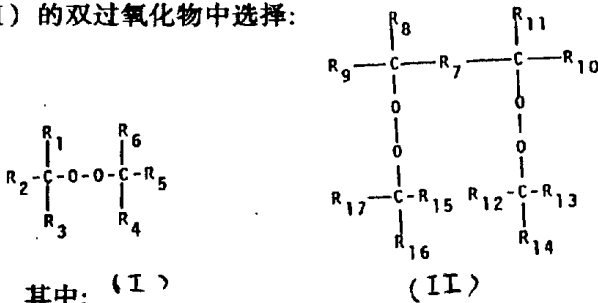


因此，本发明的一个目的是大大降减或完全排除在含 Br 或 I 的氟弹体自由基硫化时放出的有害的溴代或碘代甲烷，而又不改变硫化产品的良好的流变性质。

现已发现，利用特殊的有机过氧化物，可以大大减少上述有毒产物的生成，不仅不损害硫化趋向和效果，而且相反会改善硫化速度和交联效率。

还发现，将上述特殊的过氧化物与少量后面将加以说明的有机添加剂一起使用，可以进一步减少或排除溴代或碘代甲烷的生成。

因此，本发明的目的是一种以聚合链上含溴和 / 或碘的氟弹体为基础的可硫化的混合物，它含有有机过氧化物作为自由基交联剂，其特征在于，所述过氧化物由化学式 (I) 的单过氧化物和化学式 (II) 的双过氧化物中选择：



- 其中：
- R<sub>1</sub>、R<sub>6</sub> 可以相同或不同，为 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；
  - R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 可以相同或不同，为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；
  - R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub> 可以相同或不同，为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、苯基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代的苯基；
  - R<sub>7</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚炔基、亚苯基；
  - R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> 可以相同或不同，为 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基；
  - R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub> 可以相同或不相同，为 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；
  - R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub> 可以相同或不同，为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；
- 条件是，当 R<sub>7</sub> 为亚苯基时，R<sub>8</sub> 与 R<sub>11</sub> 彼此可

以相同或不同，为 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。

本发明的另一目的是以含 Br 和 I 的氟弹体为基础的可硫化的组合物，它除了含有式 (I) 和 / 或 (II) 的过氧化物之外，还含有少量的、一般是每 100 份橡胶 (p.h.r.) 含 0.1 至 1 份 (重量) 的苯并噻唑及其衍生物，最好是 2-巯基苯并噻唑及其盐 (尤其是锌盐)、巯基苯并噻唑二硫化物 (MBTS)、吗啉-2-苯并噻唑亚磺酰胺，或 0.1 至 2p.h.r. 的 N-苯基马来酰亚胺 (NPM) 或其衍生物。

通过再用少量的苯并噻唑或其衍生物，可以在硫化时完全抑制二溴和 / 或二碘甲烷的生成，同时保持着用式 (I) 和 / 或式 (II) 过氧化物制备的硫化产物的好特性，而且由于发生焦烧所需要的时间 (焦烧时间) 增加，还具有另一优点，即，加工安全性较高，而不影响其交联速度。

可以提到的含有碘或溴作为硫化部位的氟弹体有：含有少量溴或碘的 CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> 与 CF<sub>3</sub>-CF=CF<sub>2</sub> 以及 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (不是必需的) 的共聚物和 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 与全氟乙烯醚的共聚物，溴或碘是通过与少量溴化的或碘化的单体 (如溴化烯烃、全氟溴烷基-全氟乙烯醚) 共聚，或是通过使用由溴烷基或碘烷基化合物构成的链转移剂而引入的。

式 (I) 或 (II) 的过氧化物有一部分是已知的，而另一部分已作为过氧化物被合成：

- 双 (1, 1-二乙基丙基) 过氧化物 (S173)；
- 双 (1-乙基-1-甲基丙基) 过氧化物 (S176)；

- 1, 1-二乙基丙基, 1-乙基-1-甲基丙基过氧化物 (S185)；
- 2, 5-二甲基-2, 5-二叔戊基过氧己烷 (S179)；

它们构成本发明的另一目的。

本发明混合物中含有的式 (I) 或式 (II) 过氧化物的数量一般是从每百份弹性体 (p.h.r.) 1 份至 6 份 (重量)，特别是从 1.5 至 3p.h.r..

上述过氧化物将有毒的溴代和 / 或碘代甲烷的排放量大大降低了 (至少 90%)，在少数情形里，降低 95% 以上，除此以外，还具有以下优点：

- 使 180℃ 的交联速度增加 20% 至 150%，
- 在少数情形里，180℃ 的交联效率增加，
- 制品从模具中的脱离得到改善。

此过氧化物也可以承载在惰性填料（例如碳酸钙或二氧化硅或其混合物）上用来制备混合物，这使得它们容易使用，并避免由于挥发性造成的缺点。

本发明的以含溴和/或碘的氟弹体为基础的混合物，除了含有有机过氧化物以外，还可以任选地含有苯并噻唑及其衍生物或 N-苯基马来酰亚胺、在可硫化混合物中使用的常规组分（例如碳黑和其它增强填料）、过氧化物硫化活性助剂（例如异氰脲酸三烯丙酯）、金属氧化物和氢氧化物（例如 PbO、ZnO）、以及加工助剂。

下列实例仅供说明用，不是对本发明的限制。

#### 实例 1-15

进行实验以测定含有本发明过氧化物、在某些情形还含有巯基苯并噻唑二硫化物 (MBTS) 或 N-苯基马来酰亚胺 (NPM) 的混合物的  $\text{CH}_3\text{Br}$  排放，并与含有常规过氧化物 2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧己烷 (luperco101XL) 的混合物相比较。

所试验的混合物全以三元共聚物 P.1 为基础，即，一种组成为 66.2% (摩尔) 的  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、18.2% (摩尔) 的  $\text{C}_2\text{F}_6$  和 15.2% (摩尔) 的  $\text{C}_2\text{F}_4$ ，并且含有数量相当于 0.65% (重量) 溴的溴化全氟乙烯醚的三元共聚物。除了类型和数量如表 1 所示的过氧化物和添加剂以外，混合物的成分如下：

-- 4p. h. r. 75% 的异氰脲酸三烯丙酯 (TAIC)，承载在惰性填料上，

— 3p.h.r. 的 pbo,

— 30p.h.r. 的碳黑 MT (中等粒子裂解碳黑)。

按下列方式测定硫化阶段中的  $\text{CH}_3\text{Br}$  放出：将 20 克细粒混合物 (聚合物+填料) 在密闭反应器中于 0.5 千克/平方厘米的氮气压力 (绝对压力) 下在 180℃ 处理 30 分钟。处理完毕后，将整个系统冷至 40-50℃，加入 1 毫升 A114 ( $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ ，沸点 4℃) 作为内标物。将气相混合，然后进行气相色谱分析。

柱：POROPAKQ (甲基苯乙烯-二乙烯苯共聚物多孔珠)

温度：100℃。

硫化趋向按 ASTM 标准 D2084/81，用

Monsato 型摆动圆盘式流变计 (ODR) 以“弧度  $\pm 3^\circ$ ”测量转矩差 (MH-ML) 来评价。

表 1 列出了这种测量的结果，其中  $\text{CH}_3\text{Br}$  排放量表示成相对于含常规过氧化物 Luperco101XL (实例 1) 的混合物标准排放量的降低百分数。(表 1 见文后)

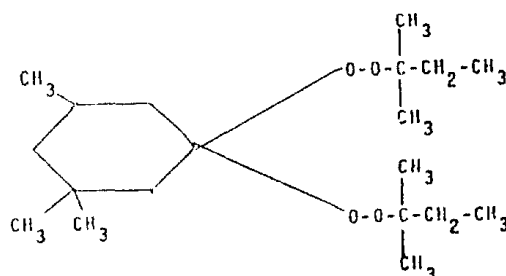
#### 实例 16

在模具中进行硫化试验以确定在真实条件下  $\text{CH}_3\text{Br}$  排放量的实际降低程度。采用气体分析法，条件同上述各例，在硫化产品脱离模具后立即抽取模制品上方的空气样品。

混合物中所用的弹性体是前述各例中定义的 P.1 和 P.40，后者是一种三元共聚物，其组成为 54.1% (摩尔) 的  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、22.2% (摩尔) 的  $\text{C}_2\text{F}_6$  和 22.9% (摩尔) 的  $\text{C}_2\text{F}_4$ ，还含有数量相当于 0.6% (重量) 溴的溴化全氟乙基乙烯醚。对混合物及其硫化产物均作鉴定。下列各表表明了与含 Luperco101XL 作为过氧化物的标准混合物相对照的各种特性。具体地说，表 2 表示所试验混合物的组成及其特性。表 3 表示  $\text{CH}_3\text{Br}$  排放量的降低百分数及几个代表硫化趋向的特征值。表 4 表示硫化产物的特性。(表 2、3、4 见文后)

#### 实例 17 (对照试验)

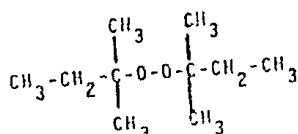
使用具有实例 1 至 15 中所示组成的混合物在 180℃ 于模具中进行硫化试验，只是所用的过氧化物改用一种过缩酮，它在分解时主要形成乙基自由基和少量的甲基自由基 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot / \text{CH}_2\cdot$  比 = 15:1)，其结构式为：



所述的过氧化物在混合物中的用量为 1.7p.h.r.，它造成的粘度增加 (转矩差) 仅为 7，而使用 Luperco101XL 时为 67 (见表 1)。这说明它在 170-180℃ 未使氟弹体硫化。

## 实例 18

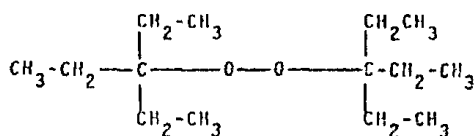
合成了化学式如下的双(1, 1-二甲基丙基)过氧化物 (Peroximom S172):



将 400 克 2-甲基-2-丁醇 (4.54 摩尔) 装入一个 1 升容积的四颈烧瓶中, 烧瓶上装有搅拌器、温度计和一个有效的冷却器。在温度升至 40℃ 后, 在 60 分钟内同时加入 115.8 克 70% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.383 摩尔) 和 453.4 克 70% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3.236 摩尔)。6 小时后停止搅拌使反应停止。在分离后, 得到 318.4 克粗产品 (碘量滴定为 86.5% 过氧化物), 然后用相等体积的 10% NaOH 溶液反复洗涤以将其纯化。洗过的产物真空精馏纯化, 得到 250 克产品, 气体色谱测定纯度为 99.5%。所得产品用核磁、气谱-质谱和碘量分析进行鉴定。

## 实例 19

合成了过氧化物双(1, 1-二乙基丙基)过氧化物 (Peroximom S173), 其化学式如下:



## 第一步

在一个装配有搅拌器和冷却系统的 500 毫升烧瓶中, 1 摩尔三乙基甲醇与 2 摩尔 70% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 1 摩尔  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下于 1.3 摩尔已烷构成的溶剂中反应 2-4 小时, 反应温度 20℃。在反应结束时, 由水相中分离出有机相, 用 20 克 1% 的 NaOH 溶液进行中和。

## 第二步

在第一步得到的有机相中加入 1 摩尔三乙基甲醇, 所得的混合物于 0℃ 减压蒸去溶剂, 然后加入含 2 摩尔对甲苯磺酸的 70% 对甲苯磺酸水溶液。

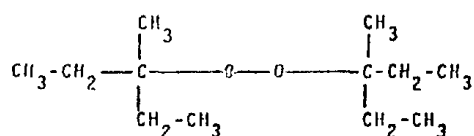
反应混合物在 35℃ 反应 24 小时。

由反应混合物中倾析出有机相将过氧化物分离, 接着用 10% 的 NaOH 溶液反复洗涤纯化。

在过滤并在减压下除去轻馏分之后, 得到残留物, 它由双(1, 1-二乙基丙基)过氧化物构成, 用核磁、碘量法及气谱-质谱法鉴定。

## 实例 20

合成了过氧化物双(1-乙基-1-甲基丙基)过氧化物 (Peroximom S176), 其化学式为:



## 第一步

将 100 克 3-甲基-3-戊醇 (0.979 摩尔) 装入一个 0.5 升的四颈烧瓶中, 烧瓶装配有搅拌器、温度计和一个有效的冷却器。在温度调至 30℃ 以后, 在 30 分钟内同时加入 95.1 克 70% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.957 摩尔) 和 137.1 克 70% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.979 摩尔)。3 小时后停止反应。相分离后, 得到 112.8 克 1-甲基-1-乙基丙基过氧化氢, 碘量滴定含量为 99%。

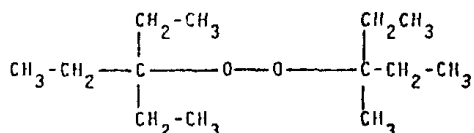
## 第二步

将 112.8 克过氧化氢和 100 克 3-甲基-3-戊醇 (0.979 摩尔) 装入一个 1 升的烧瓶中, 将其热至 40℃, 在 20 分钟内加入 394.5 克 70% 的对甲苯磺酸 (1.603 摩尔)。

18 小时后停止反应, 得到 120.5 克粗产品。用 20% 的 NaOH 反复洗涤纯化粗产品, 然后减压精馏, 得到 95 克经核磁和气谱-质谱鉴定的过氧化物, 碘量滴定得出含量为 96%。

## 实例 21

合成了过氧化物 1, 1-二乙基丙基, 1-乙基-1-甲基丙基过氧化物 (Peroximom S185), 其化学式为:

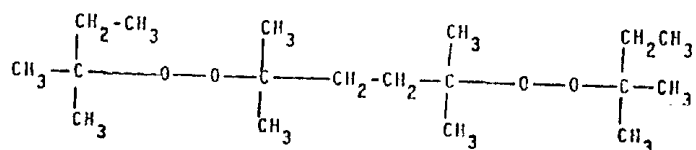


按实例 19 中所述的类似方式操作，只是在第二步中用二乙基甲醇代替三乙基甲醇。

用核磁、碘量分析和气谱-质谱分析鉴定此过氧化物。

#### 实例 22

合成了过氧化物 2, 5-二甲基-2, 5-二叔戊基过氧己烷 (Peroximon S179)，其化学式为：



在一个装配有搅拌器、温度计和有效的冷却器的 1 升容积的四颈烧瓶中装入 176.3 克 2-甲基-2-丁醇 (2.0 摩尔) 和 445.7 克 80% 的 2, 5-二甲基-2, 5-双(过氧化氢基)己烷 (2 摩尔)，维持温度为 30℃，在 30 分钟内加入 280.3 克 70% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2.0 摩尔)。6 小时后停止搅拌使反应中断，分开形成的两相。用 10% 的 NaOH 和等量的软化水反复洗涤粗产品 (400 克)。

在减压精馏 (剩余压力 11 毫米汞柱) 之后，得到 350 克含量 90% (气体色谱测定) 的产品，经核磁、气谱-质谱和碘量分析鉴定为 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔戊基过氧)己烷。

表 1

实例	过氧化物	phr	添加剂 phr	转矩差 (MH-ML)	最大值	CH <sub>3</sub> Br 排放量 降低百分数
1	Luperco 101 XL * 填料承载 45%	3	-	67	0.79	-
2	S.172	1.6	-	65	0.71	95
3	S.172	1.8	-	66	0.74	94
4	S.172	2.0	-	74	1.05	96
5	S.172	1.8	MBTS 0.25	71	0.87	100
6	S.172	1.8	NPM 1.5	75	1.01	98
7	S.172-* 填料承载 40%	4.5	-	69	0.78	96
8	S.172-* 填料承载 40%	4.5	MBTS 0.25	66	0.66	100
9	S.173	1.3	-	50	1.08	95
10	S.176-* 填料承载 40%	5.1	-	66	1.15	95
11	S.176-* 填料承载 40%	6.8	-	68	1.24	95
12	S.176-* 填料承载 40%	8.5	-	68	1.37	94
13	S.176-* 填料承载 40%	8.5	MBTS 0.25	73	1.60	100
14	S.179	1.5	-	70	0.95	95
15	S.185	2.6	-	60	1.3	98

\* 裁在 CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>(1:1)上

表 2

混合物的组成(ASTM D.3182-82)							ASTM D.1646-82		
混合物编号	聚合物	过氧化物	phr	TAIC	pbo	碳黑	135℃		121℃
							门尼粘度	焦烧	门尼粘度
							MV	t 15	NL(1'+10')
1	P.1	LUPERCO 101 XL 45%	3.0	4	3	30	48	13' 36"	103
2	P.1	PEROXIMON S172 纯(1)	1.8	4	3	30	48	10' 55"	103
3	P.40	LUPERCO 101 XL 45%	3.0	4	3	30	12	26' 30"	33
4	P.40	PEROXIMON S172 纯(1)	1.8	4	3	30	17	20' 30"	42

(1)=双(1,1-二甲基丙基)过氧化物.

表 3

聚合物	混合物编号 (自表 2)	硫化特性 (ASTM 02084-81-ODR, 180℃; 弧度+/-3)							
		最小转矩 (ML) 磅力·英寸	高转矩 (MH) 磅力·英寸	ts 2 (秒)	t'50 (秒)	t'90 (秒)	V max 磅力·英寸/秒	转矩差 MH- ML	CH <sub>3</sub> Br 排 放量降低%
P.1	1	22	80	72	126	360	0.58	58	-
P.1	2	22	86	66	123	294	0.70	64	92%
P.40	3	4	51	78	-	399	0.40	47	-
P.40	4	6	55	75	-	270	0.60	49	96%

表 4

		机械性能										
		在加压硫化后 (170℃+10分)						在二次硫化后 (250℃+24小时)				
		ASTM D.412-83			ASTM D.2240-8			ASTM D.412-83			ASTM D2240	ASTM D1414
		拉伸性能			硬度			拉伸性能			硬度	C.S.
聚合物	混合物编号 (自表 2)	(兆帕) M100	(兆帕) M200	(兆帕) 扯断 强度	(%) 断裂 伸长率	肖氏 硬度 A	(兆帕) M100	(兆帕) M200	(兆帕) 扯断 强度	(%) 断裂 伸长率	肖氏 硬度 A	(%) 耐油性 214
P.1	1	3.7	9.1	12	284	72	5.6	15.9	18.2	233	75	33
P.1	2	4.4	11.7	14	257	73	6.0	17.7	21.2	231	73	25
P.40	3	2.4	5.1	6.4	383	66	4.0	10.0	13.4	262	70	44
P.40	4	3.0	6.3	7.4	339	68	4.4	11.2	14.3	252	71	45

(\* )C.S. = 在 200℃ 压缩变定 70 小时。