

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680047623.8

[43] 公开日 2008年12月24日

[11] 公开号 CN 101331189A

[22] 申请日 2006.12.8

[21] 申请号 200680047623.8

[30] 优先权

[32] 2005.12.23 [33] US [31] 11/275,332

[86] 国际申请 PCT/US2006/046092 2006.12.8

[87] 国际公布 WO2007/075261 英 2007.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.17

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 艾里克·W·阿代尔

彼得·比辛格尔

史蒂文·G·科威林

罗伯特·E·埃格斯

凯·H·洛哈斯

沃尔那·M·A·格鲁塔特

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书4页 说明书16页

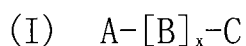
[54] 发明名称

含氟聚合物固化活性助剂组合物

[57] 摘要

本发明提供了包含碳氟聚合物、自由基引发剂和第一固化活性助剂的组合物。所述第一固化活性助剂具有至少一个含硅基团并选自烷基硅烷和烷基硅氮烷。此外，所述第一固化活性助剂基本上不具有硅氧烷基团，并且具有至少一种可聚合的烯键式不饱和基团。还提供了这些组合物的反应产物以及一个包括固化这些组合物的制造弹性体的方法。

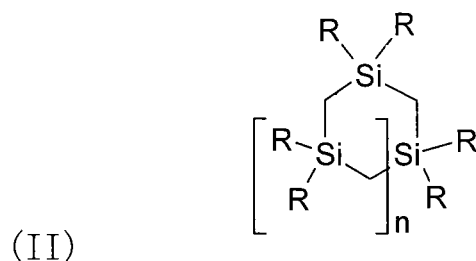
1. 一种组合物，包含：  
碳氟聚合物；  
自由基引发剂；和  
具有至少一个含硅基团的选自硅烷和硅氮烷的含硅基团的第一固化活性助剂，  
其中所述第一固化活性助剂基本上不具有硅氧烷基团但具有至少一个可聚合的烯键式不饱和基团。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第一固化活性助剂具有选自以下式 (I) 和式 (II) 所示的结构：



其中 A 选自具有通式  $SiR^1_nR^{2(3-n)}$  的基团，其中每个  $R^1$  独立地选自含有 2 个至 15 个碳原子的可聚合烯键式不饱和基团；每个  $R^2$  独立地选自氢原子、含有 1 个至 15 个碳原子的脂族基团、含有 1 个至 15 个碳原子的芳族基团和具有通式  $NR'R''$  的基团，其中每个  $R'$  和  $R''$  选自  $R^1$ 、氢原子、含有 1 个至 15 个碳原子的脂族基团和含有 1 个至 15 个碳原子的芳族基团；并且其中 n 为 0 至 3；

其中 x 为 0 至 15，并且 B 选自具有通式  $Q-Si(R^3)(R^4)-Q$  的基团，其中每个  $R^3$  和  $R^4$  均独立地选自  $R^1$  和  $R^2$ ，并且每个 Q 为独立地选自直链亚烷基、支链亚烷基、亚芳基和亚烷芳基、 $-NR'''-$  的二价连接基团，其中  $R'''$  选自  $R^1$ 、氢原子、含有 1 个至 15 个碳原子的脂族基团、含有 1 个至 15 个碳原子的芳族基团、共价键、以及它们的组合；并且

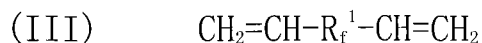
其中 C 选自 A、 $R^1$  和  $R^2$ ；



其中每个 R 独立地选自 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup>，并且 n 为 0 至 2。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中每个 R<sup>1</sup> 独立地选自乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、1-丙烯基、2-丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基和 3(4)-乙烯基亚苯基。
4. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中每个 R<sup>2</sup> 独立地选自甲基、乙基、丙基、2-苯乙基、3,3,3-三氟丙基和苯基。
5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第一固化活性助剂选自乙烯基三烯丙基硅烷、苯基三烯丙基硅烷、二苯基二烯丙基硅烷、甲基苯基二烯丙基硅烷、甲基苯基二乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、甲基三烯丙基硅烷、己烯基三乙烯基硅烷、双(三烯丙基甲硅烷基)-乙烷、以及它们的组合。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述自由基引发剂为有机过氧化物。
7. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中所述有机过氧化物选自过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)己烷、二叔丁基过氧化物、过氧苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧基二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)-3-己炔、月桂基过氧化物、以及它们的组合。
8. 根据权利要求 1 所述的组合物，所述组合物还包含第二固化活性助剂。
9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述第二固化活性助剂选自异氰尿酸三(甲基)烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三(甲基)烯丙酯、聚异氰尿酸三烯丙酯、苯二甲基-双(异氰尿酸二烯丙酯)、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯、三(二烯丙基胺)-2-三嗪、亚磷酸二烯丙酯、1,2-聚丁二烯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、以及它们的组合。

10. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述第二固化活性助剂选自具有以下化学式的化合物：



其中  $\text{R}_f^1$  选自二价全氟脂族基团、全氟亚芳基和全氟亚烷芳基，所述二价全氟脂族基团可选地包含一个或多个 O 原子。

11. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述第二固化活性助剂为 1, 3, 5-三乙烯基环己烷。
12. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述碳氟聚合物包含衍生自固化位点单体的单元。
13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中所述固化位点单体选自一种或多种具有以下化学式的化合物：



其中每个 X 选自 H 和 F；并且

Z 选自 Br、I、Cl 和  $\text{R}'_f\text{U}$

其中 U 选自 Br、I、Cl 和 CN；并且

$\text{R}'_f$  为可选地包含一个或多个 O 原子的全氟化二价连接基团；和

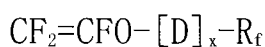


其中 Y 选自 Br、I 和 Cl；并且

q 为 1 至 6。

14. 根据权利要求 13 所述的组合物，其中所述 Z 和 Y 化学键接在所述碳氟聚合物的链末端。
15. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述碳氟聚合物为全氟化的。
16. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述碳氟聚合物为部分氟化的。

17. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述碳氟聚合物包含衍生自以下单体的单元，所述单体选自偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、乙烯基醚、三氟氯乙烯、五氟丙烯、氟乙烯、以及它们的组合，可选地还包括衍生自选自乙烯和丙烯的单体单元。
18. 根据权利要求 17 所述的组合物，其中所述乙烯基醚为全氟(乙烯基)醚。
19. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中所述全氟(乙烯基)醚选自具有以下通式的醚：



其中每个 D 独立地选自  $-(\text{CF}_2)_z-$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_z-$ 、 $-\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$  和  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ，每个 z 独立地为 1 至 10，x 为 0 至 10，并且  $\text{R}_f$  为含有 1 个至 10 个碳原子的直链或支链的全氟烷基。

20. 一种形成弹性体的方法，其包括固化根据权利要求 1 所述的组合物。

## 含氟聚合物固化活性助剂组合物

### 技术领域

本说明书涉及含氟聚合物固化活性助剂组合物、固化制品、以及用于固化的方法。

### 背景技术

氟化（尤其是全氟化）的弹性体具有独特的耐热和耐化学品特性。然而，由含氟聚合物前体（有时被称为“生胶”）制备这些弹性体会很困难。含氟聚合物前体和包含这些含氟聚合物前体的组合物可能与诸如异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)等加工添加剂和固化添加剂不相容。除了不相容性之外，TAIC也倾向于发生人们所不期望的均聚，这会在制备氟化弹性体时导致加工困难。

### 发明内容

在一个方面，本说明书涉及包含碳氟聚合物、自由基引发剂和第一固化活性助剂的组合物。第一固化活性助剂选自烷基硅烷和烷基硅氮烷并具有至少一个含硅基团，并且基本上不具有硅氧烷基团。该第一固化活性助剂具有至少一个可聚合的烯键式不饱和基团。

在另一方面，本说明书提供了一种用于形成弹性体的方法，该方法包括固化包含碳氟聚合物、自由基引发剂和第一固化活性助剂的组合物。第一固化活性助剂选自烷基硅烷和烷基硅氮烷并具有至少一个含硅基团，并且基本上不具有硅氧烷基团。该第一固化活性助剂具有至少一个可聚合的烯键式不饱和基团。

在又一方面，本说明书提供了一种包含碳氟聚合物、自由基引发剂和第一固化活性助剂的反应产物的弹性体。该第一固化活性助剂选自烷基硅烷和烷基硅氮烷并具有至少一个含硅基团，并且基本上不具有硅氧烷基团。第一固化活性助剂具有至少一个可聚合的烯键式不饱和基团。

同使用例如异氰尿酸三烯丙酯作为唯一固化活性助剂所获得的组合物相比, 本文所述的组合物在一些实施例中表现出改善的流变性。当然, 当将异氰尿酸三烯丙酯作为第二固化活性助剂与如本文所述的第一固化活性助剂联合使用时, 所述组合物一般显示比使用异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)作为唯一固化活性助剂的那些组合物更高的  $t'_{50}$  和  $t'_{90}$ 。

一般来讲, 由于 TAIC 倾于不期望的均聚, 因此如本文所述的组合物也提供了超过包含 TAIC 作为唯一固化活性助剂的那些组合物的令人惊讶的优点。其中 TAIC 为唯一固化活性助剂的组合物常导致模具污垢、粘模和表面收缩的发生。相反, 同利用 TAIC 作为唯一固化活性助剂的组合物相比, 包含本文所述的第一固化活性助剂的组合物所显示出的脱模性更好, 并且模具污垢更少。

此外, TAIC 不容易与本文所述的碳氟聚合物一起加工。具体地讲, 使用常规加工方法不容易掺入 TAIC。相反, 诸如本文所述的那些第一固化活性助剂容易被掺入本文所述的碳氟聚合物中。这种容易被掺入的特性能够实现更为商业化的加工。

在其它实施例中, 已经令人惊讶地发现, 当如本文所述的第一固化活性助剂与第二固化活性助剂联合使用时, 尤其是当与诸如 TAIC 之类的第二固化活性助剂联合使用时, 通过固化所述含氟聚合物形成的弹性体的压缩形变与通过固化含有 TAIC 作为唯一固化活性助剂的含氟聚合物而形成的弹性体一样好或比它更好。因此, 可以在本文所述的组合物或弹性体产品的物理特性没有显著改变的情况下, 获得本文所述的加工优势。

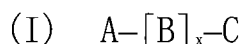
上面的概要并不旨在描述本发明的每个公开的实施例或每种具体实施方式。以下的具体实施方式和实例更具体地说明示例性实施例。

### 具体实施方式

在一个方面, 本说明书提供了选自烷基硅烷和烷基硅氮烷的具有至少一个含硅基团的第一固化活性助剂。该第一固化活性助剂基本上不含硅氧烷基团。烷基硅烷意指硅烷化合物中的一些或全部硅键接的氢原子被烷基取代。此外, 在存在多个硅原子时, 可以将多价烷基插入一些或全部硅原子之间。烷基可以为非氟化的、部分氟化的或全氟化的。烷基硅氮烷意指

硅氮烷化合物中的一些或全部硅键接的氢原子、一些或全部硅键接的氨基、或一些或全部氮键接的氢原子被烃基取代。此外，在存在多个硅原子时，可以代替仲胺或叔胺基团或在仲胺或叔胺基团之外将多价烃基插入一些或全部硅原子之间。第一固化活性助剂具有至少一个可聚合的烯键式不饱和基团。在其它方面，第一固化活性助剂可以具有至少两个或甚至至少三个可聚合的烯键式不饱和基团。第一固化活性助剂可以包括例如美国专利 6,335,413 中所述的不饱和碳硅烷树枝状体和如 M. Moeller 等人在 *Journal of Polymer Science A* (2000 年) 第 741-751 页中所述的不饱和支化或高支化碳硅烷聚合物。

在另一方面，所述固化活性助剂具有符合以下化学式的结构：



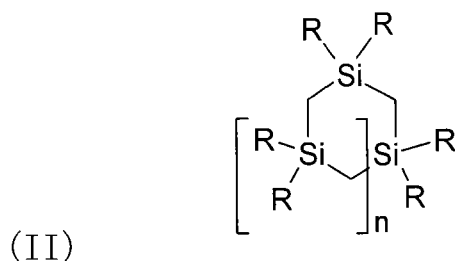
A 选自通式为  $\text{SiR}^1_n\text{R}^2_{(3-n)}$  的基团。每个  $\text{R}^1$  独立地选自含有 2 个至 15 个碳原子的可聚合烯键式不饱和基团，并且每个  $\text{R}^2$  独立地选自氢原子、含有 1 个至 15 个碳原子的脂族基团、含有 1 个至 15 个碳原子的芳族基团和通式为  $\text{NR}'\text{R}''$  的基团，其中每个  $\text{R}'$  和  $\text{R}''$  选自  $\text{R}^1$ 、氢原子、含有 1 个至 15 个碳原子的脂族基团和含有 1 个至 15 个碳原子的芳族基团，并且其中  $n$  为 0 至 3。在一些实施例中， $x$  为 0 至 15。B 选自通式为  $\text{Q-Si}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{Q}$  的基团，其中每个  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  独立地选自  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$ 。每个 Q 为独立地选自直链亚烷基、支链亚烷基、亚芳基、亚烷芳基 (alkarylene)、 $-\text{NR}'''-$  的多价连接基团，其中  $\text{R}'''$  选自  $\text{R}^1$ 、氢原子、含有 1 个至 15 个碳原子的脂族基团和含有 1 个至 15 个碳原子的芳族基团、共价键、以及它们的组合。C 选自 A、 $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$ 。

在一些实施例中，每个  $\text{R}^1$  独立地选自乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基 (即 2-甲基-2-丙烯基)、1-丙烯基、2-丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基和 3(4)-乙烯基亚苯基。在其它实施例中，每个  $\text{R}^2$  独立地选自甲基、乙基、丙基、2-苯乙基、3,3,3-三氟丙基和苯基。尤其合适的固化活性助剂包括例如选自三烷基乙烯基硅烷、三烷基烯丙基硅烷、四烯丙基硅烷、乙烯基三烯丙基硅烷、苯基三烯丙基硅烷、四乙烯基硅烷、二苯基二烯丙



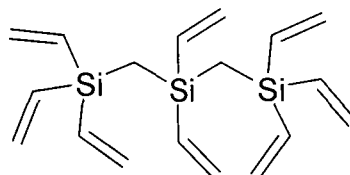
基硅烷、甲基苯基二烯丙基硅烷、甲基苯基二乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、甲基三烯丙基硅烷、己烯基三乙烯基硅烷、双(三烯丙基甲硅烷基)-乙烷、以及它们的组合中的那些。在所有这些例子中，烯丙基-可以被甲基烯丙基-代替。在一些实施例中，烯键式不饱和可以在所考虑的有机残基的末端(象烯丙基)。在其它实施例中，烯键式不饱和可以在所考虑的有机残基的内部(象1-丙烯基)。该固化活性助剂可以与其它固化活性助剂联合使用。该附加的固化活性助剂可以为另外的第一固化活性助剂，或它们可以为第二固化活性助剂。

在另一方面，第一固化活性助剂具有符合以下化学式的结构：



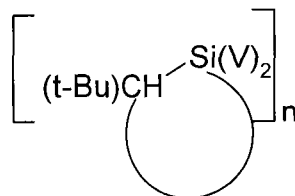
其中每个 R 独立地选自 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup>，并且 n 为 0 至 2。

其它固化活性助剂包括例如



化合物 I:

和



化合物 II:

其中化合物 II 具有环状结构，V 为乙烯基，t-Bu 为叔丁基，并且 n 为 2 至 4（即，环状结构为 4、6 或 8 元环）。这些活性助剂可以根据例如 G. Fritz、E. Matern 的“Carbosilanes”，Springer, Heidelberg 1986 中所述制备。

第二固化活性助剂包括例如氰尿酸酯和异氰尿酸酯固化活性助剂。实例包括异氰尿酸三(甲基)烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三甲代烯丙酯、聚异氰尿酸三烯丙酯、苯二甲基-双(异氰尿酸二烯丙酯)、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯、三(二烯丙基胺)-2-三嗪、亚磷酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、以及它们的组合。

在另一方面，第二固化活性助剂可以包括例如选自以下化学式所示的那些：(III)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_f^1-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。在该化学式中， $\text{R}_f^1$  选自二价全氟脂族基团、全氟亚芳基和全氟烷亚芳基，所述二价全氟脂族基团可任选地包含一个或多个 O 原子。诸如由化学式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_f^1-\text{CH}=\text{CH}_2$  所描述的那些合适的第二固化活性助剂的实例，包括例如 1,6-二乙烯基全氟己烷。

第二固化活性助剂也包括三乙烯基环己烷、三烯丙基环己烷、以及它们的衍生物。在本上下文中“衍生物”意指第二固化活性助剂具有用至少一个基团取代的环己烷结构，所述基团选自通式为  $-\text{CA}=\text{CB}_2$  和  $-\text{CA}_2\text{CB}=\text{CG}_2$  的那些。在本上下文中每个 A、B 和 G 可以独立地选自氢原子、卤素、烷基、芳基和烷芳基，其中后三种可以为非氟化的、部分氟化的或全氟化的。

第一固化活性助剂在单独使用、或以多种第一固化活性助剂组合使用、或与第二固化活性助剂联合使用时，一般可以任何量使用。在一些实施例中，针对每 100 份的碳氟聚合物，可使用 1 至 10 份，尤其是 1 至 5 份的第一固化活性助剂或第一固化活性助剂与可选的附加第一固化活性助剂或第二固化活性助剂的组合。

这些组合物也可以包括可以改善固化的含氟弹性体的一般物理特性的填料。针对每 100 份的碳氟聚合物使用 10 份填料。填料的非限制性实例包括炭黑、石墨、传统公认的热塑性含氟聚合物超细粉、粘土、硅石、滑石粉、硅藻土、硫酸钡、硅灰石、碳酸钙、氟化钙、氧化钛和氧化铁。也

可以采用这些填料的组合。本领域内的技术人员能够在所述范围内选择具体的填料量以实现固化弹性体的期望物理特性。

可以将其它材料掺入组合物中以进一步增强组合物的物理特性。例如，可以采用酸受体以有利于化合物的固化和热稳定性。合适的酸受体可以包括例如氧化镁、氧化铅、氧化钙、氢氧化钙、二盐基磷酸铅、氧化锌、碳酸钡、氢氧化锶、碳酸钙、水滑石、碱性硬脂酸盐、草酸镁、或它们的组合。针对每 100 重量份的聚合物，酸受体的使用量为 1 重量份至 25 重量份。然而在另一方面，此类酸受体不是必需的，并且不使用它们能够形成所谓的透明弹性体。

可用在本文所述的组合物中的碳氟聚合物包括例如可以被固化以制备含氟弹性体的那些。碳氟聚合物（以及由其制备的含氟弹性体）可以为部分氟化的或可以为全氟化的。在一些方面，碳氟聚合物也可以为后氟化的。可用作碳氟聚合物的组成单元的单体包括例如偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、乙烯基醚（例如全氟（甲基乙烯基）醚）、三氟氯乙烯、五氟丙烯、氟乙烯、丙烯、乙烯、以及它们的组合。

当使用氟化乙烯基醚时，氟化乙烯基醚可以为全氟（乙烯基）醚。在一些实施例中，全氟（乙烯基）醚选自  $\text{CF}_2=\text{CFO}-[\text{D}]_x-\text{R}_f$ ，其中每个 D 独立地选自  $-(\text{CF}_2)_z-$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_z-$ 、 $-\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$  和  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ，每个 z 独立地为 1 至 10，x 为 0 至 10，并且  $\text{R}_f$  为含有 1 个至 10 个碳原子的直链或支链的全氟烷基。实例包括例如  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_3\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、以及它们的组合。

在另一方面，本文所述的碳氟聚合物可以包含固化位点单体。固化位点单体使得能够通过固化碳氟聚合物来制备弹性体。当包括固化位点单体时，固化位点单体可以例如选自一种或多种具有以下化学式的化合物：(IV)  $CX_2=CX(Z)$ 。在该化学式中，每个 X 可以独立地选自 H 和 F；并且 Z 可以选自 Br、I、Cl 和  $R'_f U$ 。在本上下文中，U 可以选自 Br、I、Cl 和 CN，并且  $R'_f$  为可任选地包含一个或多个 O 原子的全氟化二价连接基团。固化位点单体也可以例如选自一种或多种具有以下化学式的化合物：(V)  $Y(CF_2)_q Y$ 。在该化学式中，每个 Y 可以选自 Br、I 和 Cl，并且 q 为 1 至 6。在这些方面的任一个中，Z 和 Y 可以化学键接在碳氟聚合物的链末端。可用在目前描述的碳氟聚合物中的固化位点单体的实例包括例如 1-溴-1,1,2,2-四氟-3-丁烯、溴四氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯和  $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$  (MV5CN)。

可以使用间歇或半间歇或连续乳液聚合工艺来制备本文所述的聚合物。也可以通过悬浮聚合或溶液聚合工艺来制备它们。这些包括例如自由基聚合。

在另一方面，本文所述的组合物可以包含自由基引发剂。自由基引发剂可以包括例如过氧化物。可用的过氧化物包括有机和无机过氧化物。当使用有机过氧化物时，可以从在动态混合温度下不分解的那些中进一步选择它们。合适的自由基引发剂包括例如过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)己烷、二叔丁基过氧化物、过氧苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧基二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)-3-己炔、月桂基过氧化物、以及它们的组合。

在另一个方面，本说明书涉及一种用于制备弹性体的方法，该方法包括固化本文所述的组合物以得到弹性体（固化材料）。

在制备用于固化的组合物时，可以将组合物与固化活性助剂混合，或使用诸如密炼机（例如 Banbury 混合机）、开炼机等常用橡胶混炼设备中的任何一种在一个或几个步骤中混合。为了获得最好的结果，混合温度应当不升高超过固化反应的引发温度。本领域内的普通技术人员能够基于所选的自由基引发剂、存在的固化活性助剂、碳氟聚合物等等来决定该温

度。在一些实施例中，各组分可以均匀分布在整个组合物中。这有助于形成更有效的固化。

在一个方面，所述固化可以为加压固化。对组合物加压（即加压固化）通常可以在 95–230℃，尤其是 150–205℃ 的温度下进行 1 分钟至 15 小时，通常进行 1 分钟至 10 分钟的一段时间。在该方面，这一工艺包括将组合物置于模具中然后加热该模具。这一工艺还包括以 700kPa 至 20,000kPa，尤其是 3,400kPa 至 6,800kPa 的压力对组合物加压（即施加压力）。该工艺还可以包括首先用脱模剂涂敷模具然后预烘烤该模具。在该方面，预烘烤是指在添加组合物之前加热模具。可以在添加组合物之前使模具回到室温。在另一方面，本文所述的第一固化活性助剂有助于脱模。在该方面，加压固化本文所述的组合物可以不需要首先涂敷脱模剂。

该工艺还可以包括使通过如本文所述的组合物固化而获得的弹性体后固化。取决于样本的横截面厚度，后固化可以在 150℃ 至 315℃，更具体地讲在 200℃ 至 260℃ 的温度的烘箱中进行 2 小时至 50 小时或更长的一段时间。对于较厚的样本，后固化期间的温度可以从范围的下限逐渐升高至期望的最高温度。然后可以使最高温度例如 260℃ 保持 4 小时或更长时间。

本说明书也提供了碳氟聚合物、自由基引发剂、第一固化活性助剂和可选的第二固化活性助剂的反应产物。第一固化活性助剂具有至少一个含硅基团并选自烷基硅烷和烷基硅氮烷，其中第一固化活性助剂基本上不具有硅氧烷基团但包含至少一个可聚合的烯键式不饱和基团。在一个方面，反应产物为弹性体。

所述反应产物可以被加工成成形制品并提供，例如通过挤出（例如被挤出成为软管或内层胶的形状）或模制（例如模制成为 O 形环密封件的形式）。可以将组合物加热以固化组合物并且形成固化的成形弹性体制品。

### 实例

除非另外指明，实例和说明书其它部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计，并且实例中所用的所有试剂均获自或可得自一般的化学品供应商，例如 Sigma-Aldrich Company、Saint Louis、Missouri，或可通过常规方法合成。

以下实例中使用这些缩写：wt= 重量，min = 分钟，mol = 摩尔；phr = 份数/一百份的橡胶，hr = 小时，℃ = 摄氏度，psi = 磅每平方英寸，MPa= 百万帕斯卡，并且 N-m = 牛顿-米。

使用了以下缩写和简写名称：

缩写	说明
TFE	四氟乙烯
HFP	六氟丙烯
VDF	偏二氟乙烯
BTFB	1-溴-1, 1, 2, 2-四氟-3-丁烯
BTFE	溴四氟乙烯
PMVE	全氟(甲基乙烯基)醚
MV5CN	$CF_2=CF(CF_2)_5CN$
过氧化物 1	惰性填料上的 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁过氧基)己烷。是一种商品名为“VAROX DBPH-50-HP”，可得自 R. T. Vanderbilt, Norwalk, CT. 的过氧化物交联剂。
过氧化物 2	硅石填料上的 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁过氧基)己烷。是商品名为“TRIGONOX 101-50D-pd”，可得自 Akzo Nobel, Arnhem, Netherlands 的过氧化物交联剂。
过氧化物 3	叔丁过氧基二异丙基苯，商品名为“PERKADOX 14-40 MB”，得自 Akzo Nobel, Arnhem, Netherlands。
TAS	四烯丙基硅烷，可得自 Sigma-Aldrich Co, 或 MATRIX MARKETING GMBH, Bahnweg Nord 35, CH-9475 Sevelen, Switzerland
TVS	四乙烯基硅烷，可从 ABCR GmbH & Co KG, Kalsruhe, Germany 商购获得
TVC	三乙烯基环己烷
DVPH	1, 6-二乙烯基全氟己烷，可得自 Apollo Scientific Limited Derbyshire, United Kingdom
含氟聚合物 A	17.0 wt % TFE、28.8 wt % VDF、53.9 wt % MV31 和 0.3 wt % BTFE 的共聚物
含氟聚合物 B	55.0 wt % TFE、44.2 wt % PMVE 和 0.8 wt % BTFE 的共聚物
含氟聚合物 C	29.5 wt % TFE、31.2 wt % HFP、8.5 wt % VDF 和 0.6 wt % BTFE 的共聚物
含氟聚合物 D	48.7 wt % TFE、47.6 wt % PMVE 和 3.7 wt % MV5CN 的共聚物

缩写	说明
含氟聚合物 E	由 80 wt % 生胶 (TFE (65.8 mol %/51.8 wt %)、PMVE (32 mol %/ 41.8 wt %)、MV5CN (2.2 mol %/6.4 wt %) 和 20 wt % PFA6502N 制成的共混物。末尾的 PFA 可从 Dyneon LLC, Oakdale, MN. 商购获得。
含氟聚合物 F	47.8 wt % TFE、47.0 wt % PMVE 和 5.2 wt % MV5CN 的共聚物。
含氟聚合物 G	“AFLAS FA-150P”, 可从 Asahi Glass, Tokyo, Japan 商购获得。
含氟聚合物 H	12.3 wt % TFE、60.1 wt % VDF、26.3 wt % HFP 和 1.2 wt % BTFB
MB	催化剂母料 含氟聚合物 D 中的 20 wt % 双叔丁基膦全氟己二酸盐
R972	商品名 “AEROSIL R972”, 可得自 Degussa AG, Düsseldorf, Germany 的硅石
N990	商品名为 “N-990”, 可得自 Cabot, Boston, Massachusetts 的炭黑
N550	商品名为 “FEF-N550”, 可得自 Cabot Corp., Atlanta, GA 的炭黑
ZnO	ZnO, 可得自 Bayer AG, Leverkusen, Germany
卡洛巴蜡	卡洛巴蜡, 可得自 Taber Inc., Barrington, RI
S100	全氟聚三亚甲氧醚, 商品名为 “DEMNUM S100”, 可得自 Daikin Industries, Osaka, Japan.
NaSt	硬脂酸钠
WS280	无机载体上的粉末加工添加剂, 商品名为 “STRUKTOL WS-280”, 可得自 Struktol, Stow, OH

### 实例 1-11 和比较例 1-7

在双辊开炼机上将所选的含氟聚合物与表 1 中指出的添加剂混合。在如表 3 中所指出的各种温度和时间条件下加压固化所混合的混合物。随后在如表 3 所指出的各种温度和时间条件下在空气中将所模制的测试薄片和 O 形环后固化。

在加压固化和后固化之后, 对从后固化的试料板上切下的哑铃状物进行物理特性测试。

表 1. 配方

组分	CE1	EX1	CE2	EX2	CE3	EX3	CE4	EX4	CE5	EX5
含氟聚合物 A, phr	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 B, phr	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 C, phr	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
含氟聚合物 D, phr	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-
含氟聚合物 E, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	37.5	37.5
含氟聚合物 F, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	66.0	66.0
含氟聚合物 G, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 H, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MB, phr	-	-	-	-	-	-	5.00	5.00	5.00	5.00
过氧化物 1	-	-	-	-	-	-	-	-	2.00	2.00
过氧化物 2	4.00	4.00	2.50	2.50	4.00	4.00	1.43	1.43	-	-
过氧化物 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TAIC 72%	3.00	1.42	2.50	1.29	3.50	2.07	1.79	0.71	2.50	1.00
TAIC 100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TAS	-	-	-	-	-	-	-	0.76	-	0.75
TVC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TVS	-	1.00	-	0.85	-	1.00	-	-	-	-
DVPH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R972, phr	-	-	-	-	-	-	1.00	1.00	0.75	0.75
N990, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N550, phr	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	-	-
ZnO, phr	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	-	-	-	-
卡洛巴蜡, phr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	-	-
S100, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	5.00	5.00
NaSt, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WS280, phr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



表 1. 配方 (接上表)

组分	CE6	EX6	CE7	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11
含氟聚合物 A, phr	-	-	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 B, phr	-	-	-	-	100	100	-	-
含氟聚合物 C, phr	-	-	-	-	-	-	100	100
含氟聚合物 D, phr	-	-	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 E, phr	-	-	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 F, phr	-	-	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 G, phr	100	100	-	-	-	-	-	-
含氟聚合物 H, phr	-	-	100	100	-	-	-	-
MB, phr	-	-	-	-	-	-	-	-
过氧化物 1	2.50	2.50	2.50	2.50	1.50	1.50	-	-
过氧化物 2	-	-	-	-	-	-	4.00	-
过氧化物 3	-	-	-	-	-	-	-	5.00
TAIC 72%	-	-	4.30	-	-	-	-	-
TAIC 100%	4.00	-	-	-	-	-	-	-
TAS	-	2.40	-	1.80	2.00	2.00	-	-
TVC	-	-	-	-	-	-	1.5	-
TVS	-	-	-	-	-	-	1.5	0.63
DVPH	-	-	-	-	-	-	-	2.37
R972, phr	-	-	-	-	5.00	-	-	-
N990, phr	30.0	30.0	30.0	30.0	15.0	15.0	-	-
N550, phr	-	-	-	-	-	-	10.0	10.0
ZnO, phr	-	-	3.00	3.00	-	-	3.00	3.00
卡洛巴蜡, phr	-	-	-	-	-	-	0.50	0.50
S100, phr	-	-	-	-	-	-	-	-
NaSt, phr	1.00	1.00	-	-	-	-	-	-
WS280, phr	-	-	1.00	1.00	-	-	4.00	4.00

## 结果

流变特性、物理特性和压缩形变示于表 2 至 4。

使用未固化的混合样本, 利用流变仪 (例如 2000 型 Monsanto Moving Die Rheometer (MDR)) (Monsanto Company, Saint Louis, Missouri) 根据 ASTM D 5289-93a, 在无预热、177°C、30min 实耗时间和 0.5 度弧的条件下进行固化流变特性测试。测定了在未获得稳态或最大扭矩 ( $M_H$ ) 时在规定时间期间所达到的最小扭矩 ( $M_L$ ) 和最大扭矩。还测定了扭矩增加至比  $M_L$  高 2 个单位时的时间 ( $t_{s,2}$ )、扭矩达到等于  $M_L + 0.5(M_H)$

-  $M_L$ ) 数值时的时间 ( $t'_{50}$ ) 以及扭矩达到  $M_L + 0.9(M_H - M_L)$  时的时间 ( $t'_{90}$ )。结果报告于表 2。当同仅包含 TAIC 的组合物比较时, 在所有实例中, 组合物的流变特性或者改善 (如由  $t'_{50}$  和  $t'_{90}$  测定值所示) 或者保持相对恒定 (如由  $t_{s2}$ 、 $M_L$  和  $M_H$  测定值所示)。有利的是, 实例组合物显示, 所示固化活性助剂能较好地掺入组合物中, 并且其容易加工。在组合物的流变特性的质量没有实质损耗的情况下, 可得到这些加工方面的改进。

表 2. 流变特性

	CE1	EX1	CE2	EX2	CE3	EX3	CE4	EX4	CE5	EX5
min	6	6	6	6	6	6	6	6	12	12
°C	177	177	177	177	177	177	177	177	177	177
ML, in-lb (N-m)	2.41 (0.27)	2.41 (0.27)	2.80 (0.32)	2.73 (0.31)	1.03 (0.12)	0.95 (0.11)	1.08 (0.12)	1.00 (0.11)	0.43 (0.05)	0.39 (0.04)
MH, in-lb (N-m)	7.68 (0.87)	9.55 (1.08)	14.95 (1.69)	16.79 (1.90)	14.55 (1.64)	16.86 (1.90)	7.07 (0.80)	9.27 (1.05)	12.35 (1.40)	15.28 (1.73)
$t_{s2}$ , min	0.64	0.66	0.49	0.48	0.53	0.56	0.91	1.11	1.17	1.25
$t'_{50}$ , min	0.71	0.83	0.65	0.69	0.69	0.80	1.20	1.82	2.08	2.37
$t'_{90}$ , min	1.35	1.66	1.39	1.58	1.37	1.70	4.01	4.35	9.39	8.07

表 2. 流变特性 (接上表)

	CE6	EX6	CE7	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11
min	12	12	12	12	12	12	6	6
°C	177	177	177	177	160	160	177	177
ML, in-lb (N-m)	1.31 (0.15)	1.47 (0.17)	0.54 (0.06)	0.46 (0.05)	2.79 (0.32)	2.57 (0.29)	0.72 (0.08)	0.59 (0.07)
MH, n-lb (N-m)	8.45 (0.95)	9.19 (1.04)	16.85 (1.90)	10.6 (1.20)	21.44 (2.42)	12.52 (1.41)	13.22 (1.49)	9.37 (1.06)
t <sub>s2</sub> , min	1.08	1.74	0.62	0.95	0.96	1.21	0.72	1.24
t'50, min	1.65	3.04	0.88	1.48	1.85	1.89	1.22	1.93
t'90, min	5.41	7.74	2.23	4.08	7.02	4.40	3.40	4.32

按照表 3 和 4 中所指出的条件, 制备实例 1-11 和比较例 1-7 中的可固化组合物的加压固化薄片 (150mm x 150mm x 2.0mm), 以通过在如表 3 所详述的各种温度和时间条件下压制组合物用于物理特性测定。通过将所述加压固化的薄片在表 3 中所列明的各种温度和时间条件下暴露于高温来进行后固化。在测试前, 使所有样本回到环境温度。

#### 物理特性

根据 ASTM D 412-92, 使用从相应加压固化的薄片上切下的样本, 采用 ASTM Die D, 测定拉断强度、断裂伸长率和 100% 伸长时的弹性模量。

使用 ASTM D 2240-85 方法 A, 利用 A-2 型肖氏硬度测验器来测定硬度。

除了所指出之处以外, 表 3 列出了实例 1-11 和比较例 1-7 的可固化组合物的加压固化和后固化薄片的物理特性。

表 3. 物理特性

	CE1	EX1	CE2	EX2	CE3	EX3	CE4	EX4	CE5	EX5
加压固化 min	7	7	7	7	7	7	7	7	5	5
加压固化 °C	177	177	177	177	177	177	177	177	177	177
后固化 hr	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
后固化 °C	230	230	230	230	230	230	230	230	200	200
拉断强度, (MPa) psi	B	B	(18.2) 2640	(16.7) 2422	(18.9) 2741	(18.6) 2698	(13.7) 1987	(14.1) 2045	(16.9) 2450	(14.9) 2165
断裂伸长率, %	B	B	128	113	239	210	206	167	100	105
100% 弹性模量, (MPa) psi	B	B	(12.5) 1813	(13.5) 1958	(4.40) 638	(4.40) 638	(7.10) 1030	(9.30) 1349	(16.9) 2445	(15.7) 2275
肖氏硬度 A	B	B	73	70	74	73	75	78	77	77

表 3. 物理特性 (接上表)

	CE6	EX6	CE7	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11
加压固化 min	30	30	30	30	10	10	7	7
加压固化 °C	166	166	166	166	160	160	177	177
后固化 hr	16	16	16	16	16	16	16	16
后固化 °C	200	200	200	200	230	230	230	230
拉断强度, (MPa) psi	(16.0) 2326	(20.9) 3035	(21.3) 3083	(16.0) 2326	(19.2) 2791	(<3.4) <500	(18.6) 2698	(17.5) 2538
断裂伸长率, %	316	290	212	316	113	153	230	349
100% 弹性模量, (MPa) psi	(4.9) 706	(4.5) 655	(6.2) 892	(4.9) 706	(14.5) 2096	(6.9) 1006	(4.2) 609	(2.7) 391
肖氏硬度 A	71	68	71	66	67	65	71	68

在表 3 中, B 表示“泡罩”。当存在泡罩时, 不能制成能够用来测定其特性的板。然而可以测定其压缩形变值。这些实例证明, 如上文所述的固化组合物可以被制备。当同含有 TAIC 作为唯一固化活性助剂的组合物相比时, 这些固化组合物表现出的脱模状况得到改善, 并且模具污垢得到减少, 同时没有表现出物理特性的显著衰退 (并且在一些实施例中物理特性有所改进)。

除了表 4 中所指出之处以外, 将实例 1-11 和比较例 1-7 的可固化组合物的样本加压固化和后固化以形成具有 0.139 英寸 (3.5mm) 的横截面

厚度的 O 形环。使用 ASTM 395-89 方法 B 测定 O 形环样本的压缩形变。将结果作为永久形变百分比列于表 4，并且该结果是在 25% 挠曲时进行测定的。

表 4. 压缩形变

	CE1	EX1	CE2	EX2	CE3	EX3	CE4	EX4	CE5	EX5
hr	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
°C	200	200	200	200	200	200	200	200	230	230
压缩形变 %	27	27	37	29	29	27	41	37	46	30

表 4. 压缩形变（接上表）

	CE6	EX6	CE7	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11
hr	70	70	70	70	70	70	70	70
°C	150	150	150	150	230	230	200	200
压缩形变 %	46	39	15	37	>100	熔融的	36	48

表 4 中“熔融的”意味着由于样本破裂因此不能测定。这些实例证明，如上文所述的固化组合物可用于制备 O 形环。当同含有 TAIC 作为唯一固化活性助剂的组合物相比时，这些固化组合物的脱模状况得到改善，并且模具污垢得到减少，同时没有表现出压缩形变的显著提高（并且在一些实施例中压缩形变有利的下降了）。