



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I751348 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107121651

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C08F214/26 (2006.01)**C08F216/14 (2006.01)**C08F216/12 (2006.01)**C08F210/06 (2006.01)**C08L27/18 (2006.01)**C08K5/14 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**C08F2/22 (2006.01)**C08F6/22 (2006.01)**H01L23/29 (2006.01)*

(30)優先權：2017/06/27 日本

2017-124890

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：服部裕紀子 HATTORI, YUKIKO (JP)；巨勢丈裕 KOSE, TAKEHIRO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

CN 102300886A

WO 2017/057512A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

含氟彈性共聚物及其製造方法、含氟彈性共聚物組成物以及交聯橡膠物品

(57)摘要

本發明提供一種金屬元素含量少且交聯性優異的含氟彈性共聚物。一種含氟彈性共聚物，其金屬含量為 0.3 質量 ppm 以上且 20.0ppm 以下，並具有碘原子同時還具有下列單元：單元 a，其係以四氟乙烯為主體之單元；單元 b，其係以具 1 個聚合性不飽和鍵之單體(惟四氟乙烯除外)為主體的單元；及單元 c，其係以具 2 個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體的單元。



公告本

I751348

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟彈性共聚物及其製造方法、含氟彈性共聚物組成物以及交聯橡膠物品

【中文】

本發明提供一種金屬元素含量少且交聯性優異的含氟彈性共聚物。

一種含氟彈性共聚物，其金屬含量為0.3質量ppm以上且20.0ppm以下，並具有碘原子同時還具有下列單元：

單元a，其係以四氟乙烯為主體之單元；

單元b，其係以具1個聚合性不飽和鍵之單體(惟四氟乙烯除外)為主體的單元；及

單元c，其係以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體的單元。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟彈性共聚物及其製造方法、含氟彈性共聚物組成物以及交聯橡膠物品

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種含氟彈性共聚物及其製造方法、含有前述含氟彈性共聚物之含氟彈性共聚物組成物、以及前述含氟彈性共聚物或前述含氟彈性共聚物組成物交聯而成之交聯橡膠物品。

【先前技術】

【0002】發明背景

含氟彈性共聚物交聯而成的交聯橡膠物品有優異的耐藥性、耐溶劑性、耐熱性等，故而適合用作可在嚴酷環境下使用的半導體製造裝置用密封材。針對半導體製造裝置用密封材，力求盡可能不釋放會影響半導體製品的金屬成分。因此，半導體製造裝置用密封材必須使用金屬元素含量少之物。

【0003】金屬元素含量少的含氟彈性共聚物已有下列提議。

一種含氟彈性共聚物，係利用不使用金屬化合物之乳化聚合法製得含有含氟彈性共聚物之乳膠後，用不含金屬元素之酸使乳膠中之含氟彈性共聚物凝集，並以非水溶性溶劑洗淨已凝集之含氟彈性共聚物而製得(專利文獻1)。

專利文獻1中記載了已在下述共聚物中減低金屬元素

含量的諸實施例：TFE(四氟乙烯)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 所示PNVE與 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 所示IM之共聚物(實施例1、3)；TFE與PMVE(全氟甲基乙烯基)之共聚物(實施例2)；TFE、PMVE與IM之共聚物(實施例4、5)；或TFE、PMVE與 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 所示CNVE之共聚物(實施例6)。

【0004】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：國際公開第1999/050319號

【發明內容】

【0005】 發明概要

發明欲解決之課題

但，專利文獻1之實施例所記載的含氟彈性共聚物交聯性很差，因此使含氟彈性共聚物交聯而製得之交聯橡膠物品的物性不夠充分。

本發明提供一種金屬元素含量少且交聯性優異的含氟彈性共聚物及其製造方法、使用金屬元素含量少且交聯性優異的含氟彈性共聚物之含氟彈性共聚物組成物以及交聯橡膠物品。

【0006】 用以解決課題之手段

本發明具有下述態樣。

<1>一種含氟彈性共聚物，其金屬含量為0.3質量ppm以上且20.0ppm以下，並具有碘原子同時還具有下列單元：

單元a，其係以四氟乙烯為主體之單元；

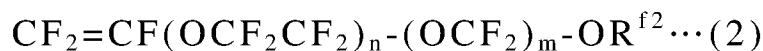
單元b，其係以具1個聚合性不飽和鍵之單體(惟四氟乙烯除外)為主體的單元；及

單元c，其係以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體的單元。

<2>如<1>記載之含氟彈性共聚物，其中前述單元b係選自以下述式(1)所示化合物為主體之單元、以下述式(2)所示化合物為主體之單元、以乙烯為主體之單元及以丙烯為主體之單元中之至少一種；

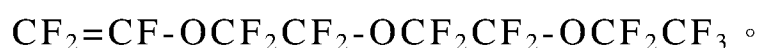
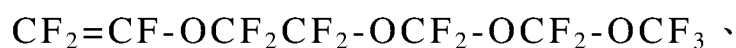
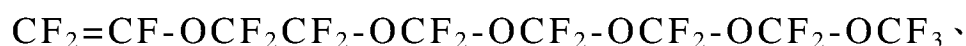


(惟， R^{f1} 為碳數1~10之全氟烷基)；



(惟， R^{f2} 為碳數1~4之全氟烷基， n 為0~3之整數， m 為0~4之整數， $n+m$ 為1~7之整數)。

<3>如<2>記載之含氟彈性共聚物，其中前述單元b係選自以 R^{f1} 之碳數為1~3之前述式(1)所示化合物為主體的單元、以屬下述式所示任一化合物之前述式(2)所示化合物為主體的單元及以丙烯為主體之單元中之至少一種；

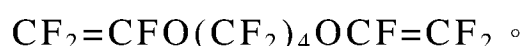
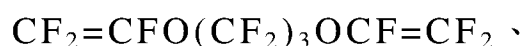


<4>如<1>~<3>中任一項記載之含氟彈性共聚物，其中前述單元c係以下述式(3)所示化合物為主體之單元；



(惟， R^{f3} 為碳數1~25之全氟伸烷基，或是於碳數2~25之全氟伸烷基之碳原子-碳原子間具有1個以上醚性氧原子之基團)。

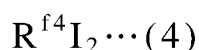
<5>如<4>記載之含氟彈性共聚物，其中前述單元c係以下述式所示任一化合物為主體之單元：



【0007】<6>一種含氟彈性共聚物組成物，含有如前述<1>~<5>中任一項記載之含氟彈性共聚物及交聯劑。

<7>一種交聯橡膠物品，係將如前述<1>~<5>中任一項記載之含氟彈性共聚物或如<6>記載之含氟彈性共聚物組成物交聯而成。

<8>一種含氟彈性共聚物之製造方法，係製造如<1>~<5>中任一項記載之含氟彈性共聚物的方法，該方法係在自由基聚合引發劑及下式(4)所示化合物存在下，使四氟乙烯、具1個聚合性不飽和鍵之單體(惟四氟乙烯除外)及具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體進行乳化聚合，製得含有含氟彈性共聚物之乳膠後，利用不含金屬元素之酸使前述乳膠中之含氟彈性共聚物凝集；



惟， R^{f4} 為碳數1~16之多氟伸烷基。

<9>如<8>記載之含氟彈性共聚物之製造方法，其在前述凝集後，使用金屬元素含量為2質量ppm以下之液態介質進行洗淨。

【0008】發明效果

本發明之含氟彈性共聚物的金屬元素含量少，交聯性優異。

本發明之含氟彈性共聚物組成物的金屬元素含量少，交聯性優異。

本發明之交聯橡膠物品的金屬元素含量少，物性佳。

【實施方式】**【0009】用以實施發明之形態**

以下，式(1)所示化合物表記為化合物(1)。以其他式表示之化合物亦以同樣方式表記。

本說明書中之以下用語意義如下。

「以單體為主體之單元」係單體1分子聚合而直接形成之原子團及將該原子團部分行化學轉換所得原子團的總稱。本說明書中，以單體為主體之單元亦僅表記為單體單元。

液態介質中之金屬元素含量係使用感應耦合電漿質量分析裝置，利用絕對檢量曲線法測得之29種金屬元素(Fe、Na、K、Li、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi)的含量合計值。

含氟彈性共聚物中之金屬元素含量係將測定對象之含氟彈性共聚物放入鉑坩堝並以高溫電加熱爐灰化後，進行硫酸白煙處理並溶解於稀硝酸獲得液體，再針對該液體使用感應耦合電漿質量分析裝置，利用絕對檢量曲線法所

測得之29種金屬元素(Fe、Na、K、Li、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi)的含量合計值。

【0010】<含氟彈性共聚物>

本發明之含氟彈性共聚物中之金屬元素含量為20.0質量ppm以下，且宜為10.0質量ppm以下，5.0質量ppm以下較佳。金屬元素含量若為前述範圍之上限值以下，將由含氟彈性共聚物所構成之交聯橡膠物品做成半導體製造裝置用密封材時，可充分抑制會影響半導體製品的金屬成分之釋出。金屬元素含量之下限值為0.3質量ppm。金屬元素含量若為前述範圍之下限值以上，添加交聯劑做成含氟彈性共聚物組成物時，交聯性較為優異，同時也能提升充填劑及補強材之分散性。

【0011】本發明之含氟彈性共聚物具有碘原子並具有單元a、單元b及單元c。

單元a係以四氟乙烯(以下亦表記為TFE)為主體之單元(以下亦表記為TFE單元)。

構成含氟彈性共聚物之全部單元中，單元a之比率宜為35~75莫耳%，且40~75莫耳%較佳，50~75莫耳%更佳。

【0012】單元b係以具1個聚合性不飽和鍵之單體(惟四氟乙烯除外)為主體之單元。

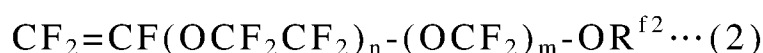
單元b之具體例可列舉以後述化合物(1)為主體之單元(以下亦表記為PAVE單元)、以後述化合物(2)為主體之單

元(以下亦表記為POAVE單元)、以乙烯為主體之單元、以丙烯為主體之單元、以具有氟原子及氟原子以外之鹵素原子之單體(溴三氟乙烯、碘三氟乙烯等)為主體的單元、以具有氟原子及腈基之單體($\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 、全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧雜-1-辛烯)等)為主體的單元。

【0013】PAVE單元係以化合物(1)為主體之單元，POAVE單元係以化合物(1)為主體之單元。



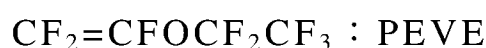
惟， R^{f1} 為碳數1~10之全氟烷基。



惟， R^{f2} 為碳數1~4之全氟烷基， n 為0~3之整數， m 為0~4之整數， $n+m$ 為1~7之整數。

【0014】在化合物(1)中， R^{f1} 之全氟烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。若從提升含氟彈性共聚物之生產性的觀點來看， R^{f1} 之碳數宜為1~5，且1~3較佳。

化合物(1)之具體例可列舉如下。另，化學式後方之記述為其化合物之簡稱。



從提升含氟彈性共聚物之生產性的觀點來看，化合物(1)宜為PMVE、PEVE、PPVE。

【0015】在化合物(2)中， R^{f2} 之全氟烷基可為直鏈

狀，亦可為支鏈狀。 R^{f2} 之碳數宜為1~3。

n 為0時， m 宜為3或4。

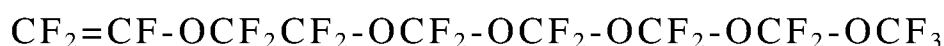
n 為1時， m 宜為2~4之整數。

n 為2或3時， m 宜為0。

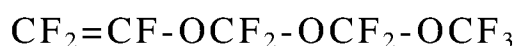
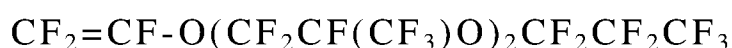
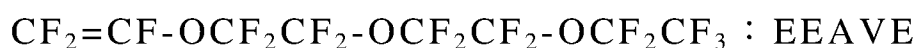
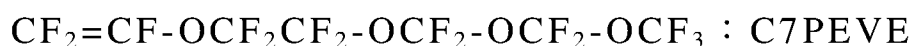
n 宜為1~3之整數。

R^{f2} 之碳數、 n 及 m 若為前述範圍內，將含氟彈性共聚物做成交聯橡膠物品時的低溫特性便更為優異，又能提升含氟彈性共聚物之生產性。

【0016】化合物(2)之具體例可列舉如下。另，化學式後方之記述為其化合物之簡稱。



: C9PEVE



若從將含氟彈性共聚物做成交聯橡膠物品時的低溫特性更為優異、又能提升含氟彈性共聚物之生產性的觀點來看，化合物(2)宜為C9PEVE、C7PEVE、EEAVE。

【0017】構成含氟彈性共聚物之全部單元中，單元b之比率宜為3~57莫耳%。

單元b含有PAVE單元時，構成含氟彈性共聚物之全部

單元中，PAVE單元比率宜為3~57莫耳%，且5~50莫耳%較佳，10~40莫耳%更佳。

單元b含有POAVE單元時，構成含氟彈性共聚物之全部單元中，POAVE單元比率宜為3~57莫耳%，且5~40莫耳%較佳，8~30莫耳%更佳。

單元b含有以乙烯為主體之單元及以丙烯為主體之單元中之至少一者時，構成含氟彈性共聚物之全部單元中，該等單元之合計比率宜為3~57莫耳%，且5~50莫耳%較佳，10~45莫耳%更佳。

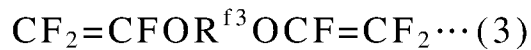
單元b含有以具有氟原子及氟原子以外之鹵素原子之單體為主體的單元、以及以具有氟原子及腈基之單體為主體的單元中之至少一者時，構成含氟彈性共聚物之全部單元中，該等單元之合計比率宜為0.001~5莫耳%，且0.001~3莫耳%較佳，0.001~2莫耳%更佳。

【0018】 單元c係以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體的單元。

聚合性不飽和鍵可列舉碳原子-碳原子間之雙鍵(C=C)、三鍵(C≡C)等，且以雙鍵為佳。聚合性不飽和鍵數宜為2~6個，且2或3個較佳，2個尤佳。

具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體宜為全氟化合物。

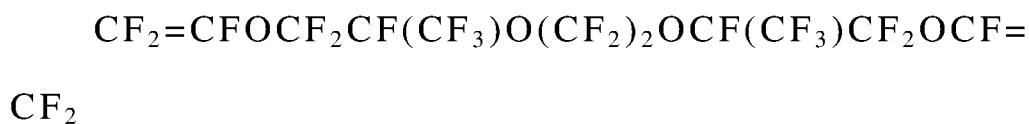
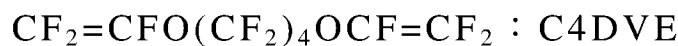
【0019】 若從可維持將含氟彈性共聚物做成交聯橡膠物品時的橡膠物性且低溫特性更為優異的觀點來看，具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體宜為化合物(3)。



惟， R^{f^3} 為碳數1~25之全氟伸烷基，或是於碳數2~25之全氟伸烷基之碳原子-碳原子間具有1個以上醚性氧原子之基團。

在 R^{f^3} 中，全氟伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。若從可維持將含氟彈性共聚物做成交聯橡膠物品時的橡膠物性且低溫特性更為優異的觀點來看， R^{f^3} 之碳數宜為3或4。

【0020】化合物(3)之具體例可列舉如下。另，化學式後方之記述為其化合物之簡稱。



若從可維持將含氟彈性共聚物做成交聯橡膠物品時的橡膠物性且低溫特性更為優異的觀點來看，化合物(3)以C3DVE、C4DVE尤佳。

【0021】構成含氟彈性共聚物之全部單元中，單元c之比率宜為0.01~1莫耳%，且0.05~0.5莫耳%較佳，0.05~0.3莫耳%更佳。

單元c之比率若為前述範圍之下限值以上，交聯反應性即佳，且交聯後之交聯橡膠的抗拉強度及高溫下之壓縮永久應變較為優異。若為前述範圍之上限值以下，可維持交聯後作為交聯橡膠的優異物性，且可更減低在高溫下施加彎折等之應力時的破裂。

【0022】含氟彈性共聚物具有碘原子。含氟彈性共聚物宜具有已與高分子鏈末端鍵結之碘原子。高分子鏈之末端意指包含主鏈末端及支鏈末端二者的概念。

含氟彈性共聚物中之碘原子宜含有源自後述化合物(4)之碘原子。源自化合物(4)之碘原子可被導入高分子鏈末端。此外，亦可含有屬單元b之以具有氟原子及碘原子之單體為主體之單元中的碘原子。

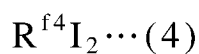
碘原子含量在含氟彈性共聚物中宜為0.01~1.5質量%，且0.01~1.0質量%較佳。碘原子含量若為前述範圍內，含氟彈性共聚物之交聯性便更佳，且交聯橡膠物品之橡膠物性更為優異。

【0023】(作用機制)

以上說明之本發明之含氟彈性共聚物具有源自單元c之支鏈且金屬元素含量為20質量ppm以下，因此金屬元素含量少，交聯性佳。所以，本發明之含氟彈性共聚物交聯而得的交聯橡膠物品適合作為半導體製造裝置用密封材。

【0024】<含氟彈性共聚物之製造方法>

本發明之含氟彈性共聚物之製造方法係在自由基聚合引發劑及化合物(4)存在下，使單體成分乳化聚合製得含有含氟彈性共聚物之乳膠後，利用不含金屬元素之酸使該乳膠中之含氟彈性共聚物凝集的方法。前述單體成分係TFE、前述具1個聚合性不飽和鍵之單體(TFE除外)及前述具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體。



惟， R^{f4} 為碳數1~16之多氟伸烷基。

【0025】化合物(4)係作為鏈轉移劑發揮作用。 R^{f4} 之多氟伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。 R^{f4} 宜為全氟伸烷基。

化合物(4)可列舉1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷等，若從聚合反應性佳的觀點來看，以1,4-二碘全氟丁烷為宜。

相對於單體成分100質量份，化合物(4)宜為0.005~10質量份，且0.02~5質量份為佳，0.05~2質量份較佳。

【0026】含有含氟彈性共聚物之乳膠可藉由乳化聚合製得。

在乳化聚合法中，譬如係在含有自由基聚合引發劑、乳化劑及化合物(4)之水性介質中使單體成分聚合。

【0027】自由基聚合引發劑宜為水溶性引發劑。水溶性引發劑可列舉過硫酸類(過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等)、過氧化氫、水溶性有機過氧化物(二琥珀酸過氧

化物、二戊二酸過氧化物、三級丁基過氧化氫等)、有機系引發劑(偶氮雙異丁基脒二鹽酸鹽等),或是使由過硫酸類或過氧化氫與亞硫酸氫鈉、硫代硫酸鈉等還原劑之組合所構成的氧還系引發劑、氧還系引發劑中進一步共存有少量鐵、亞鐵鹽、硫酸銀等系之無機系引發劑等。

相對於單體成分100質量份,自由基聚合引發劑量宜為0.0001~5質量份,且0.001~2質量份較佳。

【0028】水性介質可列舉水、水與水溶性有機溶劑之混合物等。

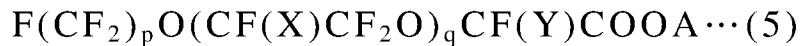
水溶性有機溶劑可列舉三級丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇等,若從不使單體之聚合速度降低的觀點來看,以三級丁醇、二丙二醇單甲基醚為宜。

水性介質若含有水溶性有機溶劑,單體之分散性及含氟彈性共聚物之分散性即佳,且含氟彈性共聚物之生產性優異。

相對於水100質量份,水溶性有機溶劑含量宜為1~40質量份,且3~30質量份較佳。

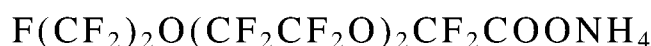
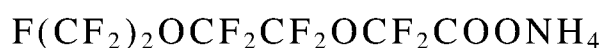
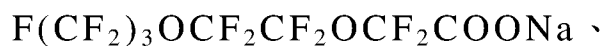
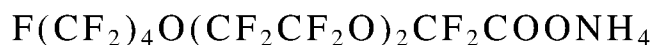
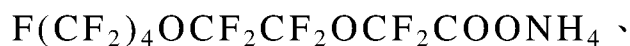
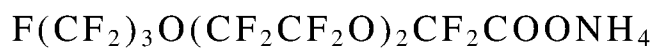
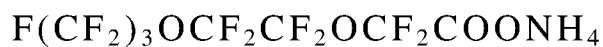
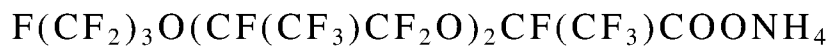
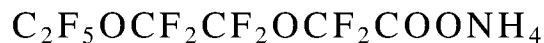
【0029】乳化劑可列舉陰離子性乳化劑、非離子性乳化劑、陽離子性乳化劑等,若從乳膠之機械穩定性及化學穩定性更為優異的觀點來看,以陰離子性乳化劑為佳。

陰離子性乳化劑可列舉堿系乳化劑(月桂硫酸鈉、十二基苯磺酸鈉等)、含氟系乳化劑(全氟辛酸銨、全氟辛酸鈉、全氟己酸銨、化合物(5)等)等。



惟，X及Y分別為氟原子或碳數1~3之直鏈狀或支鏈狀全氟烷基，A為氫原子、鹼金屬或 NH_4 ，p為2~10之整數，q為0~3之整數。

【0030】化合物(5)可列舉下述化合物。



【0031】陰離子性乳化劑宜為全氟辛酸銨、



相對於水性介質100質量份，乳化劑量宜為0.01~15

質量份，且0.1~10質量份較佳。

【0032】 自由基聚合之聚合條件可根據單體組成、自由基聚合引發劑之分解溫度來適宜選擇。

聚合壓力宜為0.1~20MPa[錶]，且0.3~10MPa[錶]較佳，0.3~5MPa[錶]更佳。

聚合溫度宜為0~100℃，且10~90℃較佳，20~80℃更佳。

聚合時間宜為1~72小時，且1~24小時較佳，1~12小時更佳。

【0033】 水性介質之pH調整宜使用pH緩衝劑。pH緩衝劑可列舉無機鹽類等。無機鹽類可列舉磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉等磷酸鹽、碳酸氫鈉、碳酸鈉等碳酸鹽等。磷酸鹽的較佳具體例可列舉磷酸氫二鈉2水物、磷酸氫二鈉12水物等。

【0034】 若從容易製得金屬元素含量少的含氟彈性共聚物的觀點來看，乳化聚合所用化合物(單體成分、聚合引發劑、乳化劑、鏈轉移劑、pH調整劑等；惟，水性介質除外)宜不使用具金屬元素之化合物。

【0035】 若從容易製得金屬元素含量少的含氟彈性共聚物的觀點來看，乳化聚合所用水性介質宜金屬元素含量為2.0質量ppm以下。金屬元素含量為1.0質量ppm以下較佳，0.5質量ppm以下更佳。金屬元素含量之下限值為0質量ppb。水性介質以超純水尤佳。

【0036】 含氟彈性共聚物可利用酸進行之凝集從乳

膠分離。

若從可製得金屬元素含量少的含氟彈性共聚物的觀點來看，凝集處理所用酸係採用不具金屬元素之酸。

不具金屬元素之酸可列舉硝酸、硫酸、草酸、鹽酸、氫氟酸、三氟醋酸、氫溴酸、氫碘酸、硼酸、蟻酸、醋酸、檸檬酸、葡萄糖酸、乳酸等。若從對金屬之腐蝕性較低的觀點來看，不具金屬元素之酸宜為硝酸及硫酸；若從最後製得之含氟彈性共聚物中殘留的源自酸之陰離子量少、且不易使交聯橡膠物品之橡膠物性降低的觀點來看，則以硝酸尤佳。

【0037】 利用酸進行之凝集處理譬如可藉由將含有含氟彈性共聚物之乳膠與含酸之水溶液(以下亦表記為酸水溶液)混合來進行。

酸水溶液中之酸濃度宜為0.1~50質量%，且1~30質量%較佳，1~10質量%更佳。酸濃度若為前述範圍之下限值以上，含氟彈性共聚物便容易凝集。酸濃度若為前述範圍之上限值以下，便可抑制製造含氟彈性共聚物所用的金屬製機器(凝集槽、洗淨槽、乾燥機等)之腐蝕，且最後製得之含氟彈性共聚物中殘留的源自酸之陰離子量少，不易使交聯橡膠物品之橡膠物性降低。

【0038】 若從容易製得金屬元素含量少的含氟彈性共聚物的觀點來看，用來調製酸水溶液之水宜金屬元素含量為2.0質量ppm以下。金屬元素含量為1.0質量ppm以下較佳，0.5質量ppm以下更佳。金屬元素含量之下限值為0

質量ppb。水以超純水尤佳。

【0039】相對於含氟彈性共聚物100質量份，酸水溶液量宜為10質量份以上，且50~1000質量份較佳，100~500質量份更佳。酸水溶液量若為前述範圍之下限值以上，含氟彈性共聚物便容易凝集。酸水溶液量若為前述範圍之上限值以下，便可抑制因凝集處理而產生的排水量。

【0040】利用過濾等回收已凝集之含氟彈性共聚物後，亦可進一步以液態介質洗淨。

若從製得金屬元素含量少的含氟彈性共聚物的觀點來看，洗淨所用液態介質係使用金屬元素含量為2.0質量ppm以下之物。金屬元素含量為1.0質量ppm以下較佳，0.5質量ppm以下更佳。金屬元素含量之下限值為0質量ppb。

洗淨所用液態介質可列舉水、不具金屬元素之酸水溶液。不具金屬元素之酸水溶液可列舉硝酸水溶液等。酸水溶液中之酸濃度宜為0.1~50質量%，且1~30質量%較佳，1~10質量%更佳。

若從容易製得金屬元素含量為0.3~20.0質量ppm之含氟彈性共聚物的觀點來看，以水為佳，超純水較佳。

【0041】已洗淨之含氟彈性共聚物係利用過濾等回收。洗淨次數可為1次，亦可為2次以上。

相對於含氟彈性共聚物之100質量份，洗淨所用液態介質之合計量宜為10質量份以上，且50~1000質量份較佳，100~500質量份更佳。液態介質之合計量若為前述範

圍之下限值以上，含氟彈性共聚物中殘留的源自酸之陰離子量會變少，可抑制後段乾燥機等之腐蝕，且不易使交聯橡膠物品之橡膠物性降低。液態介質之合計量若為前述範圍之上限值以下，便可抑制因洗淨而產生的排水量。

【0042】若從可抑制因熱造成含氟彈性共聚物劣化、抑制交聯橡膠物品之橡膠物性降低的觀點來看，已洗淨之含氟彈性共聚物宜在低於100℃之溫度下進行減壓乾燥(真空乾燥)。

乾燥溫度宜為80℃以下，且70℃以下較佳，60℃以下更佳。乾燥溫度係乾燥機內之氣體環境的溫度。

乾燥時壓力宜為50kPa以下，且30kPa以下較佳，10kPa以下更佳。藉由使乾燥時壓力在前述範圍之上限值以下，即使降低乾燥溫度，亦可充分乾燥含氟彈性共聚物。

【0043】含氟彈性共聚物中之金屬含量可藉由使用含有金屬元素之物作為聚合時之pH緩衝劑或自由基聚合引發劑、聚合所用水性介質、利用酸進行之凝集處理中的酸水溶液、洗淨含氟彈性共聚物時所用液態介質等，來調整含氟彈性共聚物中所含金屬量。宜使用金屬鹽之無機鹽類作為聚合時之pH緩衝劑，來調整含氟彈性共聚物之金屬量。

【0044】乾燥後之含氟彈性共聚物中的金屬元素含量為20.0質量ppm以下，且10.0質量ppm以下較佳，5.0質量ppm以下更佳。金屬元素含量若為前述範圍之上限值以下，將由含氟彈性共聚物所構成之交聯橡膠物品做成半

導體製造裝置用密封材時，可充分抑制會影響半導體製品的金屬成分之釋出。金屬元素含量之下限值為0.3質量ppm。金屬元素含量若為前述範圍之下限值以上，含氟彈性共聚物之交聯性較為優異，同時可提升充填劑及補強材之分散性。

【0045】(作用機制)

在以上說明之本發明之含氟彈性共聚物之製造方法中，係使含有具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體的單體成分乳化聚合後，利用不具金屬元素之酸使所得乳膠中之含氟彈性共聚物凝集，因此可製得金屬元素含量少且交聯性佳的含氟彈性共聚物。

【0046】<含氟彈性共聚物組成物>

含氟彈性共聚物組成物含有本發明之含氟彈性共聚物與交聯劑。含氟彈性共聚物組成物亦可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有交聯助劑及其它添加劑等。

【0047】交聯劑列舉有機過氧化物、多元醇、胺、三吡啶等，若從交聯橡膠物品之生產性、耐熱性、耐藥性優異的觀點來看，則以有機過氧化物為宜。

【0048】有機過氧化物可列舉過氧化二烷基類(過氧化二三級丁基、過氧化三級丁基異丙苯基、過氧化二異丙苯基、 α, α -雙(三級丁基過氧基)-對二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷-3等)、1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧

化物、過氧化苯甲醯、三級丁基過氧基苯、1,3-雙(三級丁基過氧基異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、過氧化馬來酸三級丁酯、三級丁基過氧基異丙基碳酸酯等。有機過氧化物宜為過氧化二烷基類。

【0049】相對於含氟彈性共聚物100質量份，交聯劑之摻合量宜為0.3~10質量份，且0.3~5質量份較佳，0.5~3質量份更佳。交聯劑之摻合量若在前述範圍內，交聯橡膠物品之強度與伸長率的平衡即佳。

【0050】含氟彈性共聚物組成物進一步含有交聯助劑時，可更提高交聯效率。

交聯助劑可列舉三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三吡啶、偏苯三甲酸三烯丙酯、間苯二胺雙馬來醯亞胺、對醌二肟、p,p'-二苯甲醯基醌二肟、對苯二甲酸二丙炔酯、酞酸二烯丙酯、N,N',N'',N'''-四烯丙基對苯二甲醯胺、含乙烯基之矽氧烷寡聚物(聚甲基乙烯基矽氧烷、聚甲基苯基乙烯基矽氧烷等)等。交聯助劑宜為三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三甲基丙烯酸酯，且三聚異氰酸三烯丙酯尤佳。

【0051】相對於含氟彈性共聚物100質量份，交聯助劑之摻合量宜為0.1~10質量份，且0.5~5質量份較佳。交聯助劑之摻合量若在前述範圍內，交聯橡膠物品之強度與伸長率的平衡即佳。

【0052】其他的添加劑可列舉金屬氧化物、顏料、

充填劑、補強材、加工助劑等。

【0053】含氟彈性共聚物組成物進一步含有金屬氧化物時，交聯反應迅速且會確實進行。

金屬氧化物可列舉氧化鎂、氧化鈣、氧化鋅、氧化鉛等2價金屬氧化物。

相對於含氟彈性共聚物100質量份，金屬氧化物之摻合量宜為0.1~10質量份，且0.5~5質量份較佳。金屬氧化物之摻合量若在前述範圍內，交聯橡膠物品之強度與伸長率的平衡即佳。

【0054】充填劑或補強材可列舉碳黑、氧化鈦、二氧化矽、黏土、滑石、聚四氟乙烯、聚二氟亞乙烯、聚氟乙烯、聚氯三氟乙烯、TFE/乙烯共聚物、TFE/丙烯共聚物、TFE/二氟亞乙烯共聚物等。

【0055】加工助劑可列舉公知物。能顯現作為滑劑之功能的加工助劑可列舉脂肪酸金屬鹽(硬脂酸鈉、硬脂酸鈣等)、合成蠟(聚乙烯蠟等)、脂肪酸酯(甘油單油酸酯等)等。

【0056】含氟彈性共聚物組成物可藉由使用雙輥機、捏合機、班布瑞密閉式捏合機等公知捏合裝置之捏合方法，捏合含氟彈性共聚物、交聯劑及視需求之交聯助劑、其他添加劑而製得。

【0057】<交聯橡膠物品>

交聯橡膠物品係本發明之含氟彈性共聚物或含氟彈性共聚物組成物交聯而成者。

交聯橡膠物品可列舉交聯橡膠片、O型環、片狀墊片、油封、隔膜、V型環、半導體製造裝置用零件、耐藥性密封材、塗料、電線被覆材等。

【0058】交聯橡膠物品的金屬元素含量少，因此很適合作為半導體製造裝置用零件使用。

由交聯橡膠物品所構成之半導體製造裝置用零件可列舉密封材(O型環、方型環、墊片、襯墊、油封、軸承封、端頭密封等)、管(tube)、軟管(hose)、各種橡膠輥、隔膜、襯料等。

半導體製造裝置可列舉蝕刻裝置(乾式蝕刻裝置、電漿蝕刻裝置、反應性離子蝕刻裝置、反應性離子束蝕刻裝置、濺鍍蝕刻裝置、離子束蝕刻裝置、濕式蝕刻裝置、灰化裝置等)、洗淨裝置(乾式蝕刻洗淨裝置、UV/O₃洗淨裝置、離子束洗淨裝置、雷射束洗淨裝置、電漿洗淨裝置、氣體蝕刻洗淨裝置、萃取洗淨裝置、索氏萃取洗淨裝置、高溫高壓萃取洗淨裝置、微波萃取洗淨裝置、超臨界萃取洗淨裝置等)、曝光裝置(步進機、塗料器·顯影器等)、研磨裝置(CMP裝置等)、成膜裝置(CVD裝置、濺鍍裝置等)、擴散·離子植入裝置(氧化擴散裝置、離子植入裝置等)等。

【0059】交聯橡膠物品可藉由公知方法，將本發明之含氟彈性共聚物或含氟彈性共聚物組成物適宜成形、交聯而製得。

【0060】交聯方法可列舉利用加熱之方法、利用游離輻射線照射之方法等。

成形方法可列舉射出成形法、擠製成形法、共擠製成形法、吹塑成形法、壓縮成形法、充氣成形法、轉注成形法、研光成形法等。

【0061】含氟彈性共聚物組成物含有有機過氧化物作為交聯劑時，宜利用加熱進行交聯。

利用加熱交聯之交聯橡膠物品的具體製造方法可舉如熱壓成形法。熱壓成形法係使用經加熱之模具，將含氟彈性共聚物組成物充填至具有所欲獲得形狀之模具模槽中，藉由加熱進行成形並同時進行交聯(熱壓交聯)而製得交聯橡膠物品。加熱溫度宜為130~220℃，且140~200℃較佳，150~180℃更佳。

【0062】使用熱壓成形法時，亦宜視需求，將熱壓交聯(亦表記為一次交聯)製得之交聯橡膠物品，進一步利用以電、熱風、蒸氣等作為熱源之烘箱等加熱，使其進行交聯(亦表記為二次交聯)。二次交聯時之溫度宜為150~280℃，且180~260℃較佳，200~250℃更佳。二次交聯時間宜為1~48小時，且4~24小時較佳。藉由充分進行二次交聯，可提升交聯橡膠物品之橡膠物性。又，交聯橡膠物品中所含過氧化物之殘渣可被分解、揮散從而減低。熱壓成形法宜適用於密封材等成形。

【0063】利用游離輻射線照射之方法中的游離輻射線可列舉電子束、 γ 射線等。利用游離輻射線照射進行交聯時，以下述方法為宜：預先將含氟彈性共聚物或含氟彈性共聚物組成物成形成所欲獲得形狀後，照射游離輻射線

使其交聯。成形方法可列舉：塗佈含氟彈性共聚物或含氟彈性共聚物組成物已溶解分散至適當溶劑中之懸浮溶液並使其乾燥做成塗膜之方法，或是將含氟彈性共聚物或含氟彈性共聚物組成物擠製成形並成形為軟管或電線形狀之方法等。游離輻射線之照射量可適宜設定，宜為1~300kGy，且10~200kGy較佳。

實施例

【0064】以下以實施例進一步詳細說明本發明，惟本發明不受該等實施例限定。

例1、2為實施例，例3~5為比較例。

【0065】<測定、評估>

含氟彈性共聚物中之各單元比率係從 ^{19}F -NMR分析、氟含量分析、紅外線吸收光譜分析求得。

【0066】含氟彈性共聚物中之碘原子含量係以自動試料燃燒裝置(離子層析分析用前處理裝置)(Dia Instruments Co.,Ltd製，AQF-100)與離子層析分析組合成之裝置來作定量。

【0067】超純水中的金屬元素含量係使用感應耦合電漿質量分析裝置(ICP-MS 7500cs(產品名)，Agilent Technologies公司製)，將利用絕對檢量曲線法測得之29種金屬元素(Fe、Na、K、Li、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi)之含量作合計而求得。

【0068】含氟彈性共聚物中之金屬元素含量係將其放入鉑坩堝並以高溫電加熱爐灰化後，進行硫酸白煙處理並溶解於稀硝酸中獲得液體後，針對該液體使用感應耦合電漿質量分析裝置(ICP-MS 7500cs(產品名)，Agilent Technologies公司製)，將利用絕對檢量曲線法測得之29種金屬元素(Fe、Na、K、Li、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi)之含量作合計而求得。

【0069】含有含氟彈性共聚物之成形體中之金屬元素含量係將含有含氟彈性共聚物之O型環在室溫下浸漬於100mL之3.4%鹽酸中24小時後獲得液體後，針對該液體使用感應耦合電漿質量分析裝置(Agilent Technologies公司製ICP-MS 7500cs)，將利用絕對檢量曲線法測得之29種金屬元素(Fe、Na、K、Li、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi)之含量作合計而求得。

【0070】<製造含氟彈性共聚物>

在以下例子中，使用金屬元素含量為0.1質量ppm者作為超純水。

(例1)

將具備錨型葉片之內容積2100mL的不鏽鋼製耐壓反應器脫氣後，饋入超純水 804g、

$\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 30 質量 % 溶液 80.1g、 C_3DVE 0.72g、磷酸氫二鈉12水物5質量%水溶液1.8g、1,4-二碘全氟丁烷0.87g，並將氣相進行氬取代。使用錨型葉片在600rpm之速度下攪拌，並於內溫變成80℃後將TFE 13g、PMVE 65g 壓入容器內。反應器內壓為0.90MPa[錶]。添加過硫酸銨1質量%水溶液20mL後，引發聚合。將引發聚合前壓入之單體(以下表記為初始單體)之添加比以莫耳比表示，為TFE：PMVE：C3DVE=25：75：0.19。

【0071】隨著聚合進行，在反應器內壓低於0.89MPa[錶]之時間點壓入TFE，使反應器內壓升壓至0.90MPa[錶]。反覆此步驟，並在每壓入8gTFE即亦壓入7gPMVE。

在TFE之總添加質量達80g之時間點停止添加引發聚合後壓入之單體(以下表記為「後添加單體」)，並將反應器內溫冷卻至10℃，使聚合反應停止而獲得含有含氟彈性共聚物之乳膠。聚合時間為185分鐘。又，後添加單體之總添加質量係TFE為80g、PMVE為63g，將之換算成莫耳比，為TFE：PMVE=65：35。

【0072】將硝酸(關東化學股份有限公司製，特級等級)溶解於超純水中，調製出硝酸3質量%水溶液。將乳膠添加至TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(PFA)製容器內之硝酸水溶液中，使含氟彈性共聚物凝集。相對於乳膠中之含氟彈性共聚物100質量份，硝酸水溶液量為150質量

份。

【0073】利用過濾回收已凝集之含氟彈性共聚物後，將之投入PFA製容器內之超純水中，以200rpm攪拌30分鐘予以洗淨。相對於含氟彈性共聚物100質量份，超純水量為100質量份。反覆進行10次前述洗淨。

【0074】利用過濾回收已洗淨之含氟彈性共聚物後，在50℃、10kPa下進行減壓乾燥而獲得白色的含氟彈性共聚物。含氟彈性共聚物中之各單元莫耳比為TFE單元：PMVE單元：C3DVE單元=65.9：34.0：0.1，碘原子含量為0.15質量%。

含氟彈性共聚物中之金屬元素含量為1.0ppm。

【0075】(例2)

將具備錨型葉片之內容積3200mL不鏽鋼製耐壓反應器脫氣後，加入超純水1500g、磷酸氫二鈉12水物59g、氫氧化鈉0.7g、三級丁醇197g、月桂硫酸鈉9g、1,4-二碘全氟丁烷9g、C3DVE 9.8g及過硫酸銨6g。再將已使0.4g乙二胺四醋酸二鈉鹽二水物(以下表記為EDTA)及0.3g硫酸亞鐵7水物溶解於100g超純水中之水溶液加入反應器中。反應器內之水性介質之pH為9.5。

接著，在25℃下將TFE與丙烯(以下亦表記為P)之混合氣體(TFE/P=88/12(莫耳比))壓入以使反應器內壓成為2.50MPa[錶]。使錨型葉片以300rpm旋轉，然後將已利用氫氧化鈉將pH調整成10.0之羥甲烷亞磺酸鈉2水物(以下表記為吊白塊(rongalite))之2.5質量%水溶液(以下表記

為吊白塊2.5質量%水溶液)加入反應器內，引發聚合反應。之後，將吊白塊2.5質量%水溶液連續加入反應器中。

【0076】在TFE/P混合氣體的總添加質量達1000g之時間點，停止添加吊白塊2.5質量%水溶液，並將反應器之內溫冷卻至10℃使聚合反應停止而獲得含有含氟彈性共聚物之乳膠。吊白塊2.5質量%水溶液之總添加質量為68g。聚合時間為6小時。

【0077】將乳膠添加至與例1同樣之PFA製容器內的硝酸水溶液中，使含氟彈性共聚物凝集。惟，硝酸水溶液濃度為10質量%水溶液。相對於乳膠中之含氟彈性共聚物100質量份，硝酸水溶液量為150質量份。

【0078】利用過濾回收已凝集之含氟彈性共聚物後，將之投入PFA製容器內之超純水中，以200rpm攪拌30分鐘予以洗淨。相對於含氟彈性共聚物100質量份，超純水量為100質量份。反覆進行10次前述洗淨。

【0079】利用過濾回收已洗淨之含氟彈性共聚物，在100℃下使其乾燥15小時而獲得白色的含氟彈性共聚物。含氟彈性共聚物中之各單體莫耳比為TFE單元：P單元：C3DVE單元=56.0：43.9：0.1，碘原子含量為0.07質量%。

含氟彈性共聚物中之金屬元素含量為15.0ppm。

【0080】(例3)

利用過濾回收例1中已凝集之含氟彈性共聚物，並按以下方法利用酸水溶液進行之洗淨及利用超純水進行之洗

淨。

將已回收之含氟彈性共聚物投入預先調製好的酸水溶液(硝酸0.5質量%水溶液)中，以200rpm攪拌30分鐘予以洗淨。相對於含氟彈性共聚物100質量份，酸水溶液量為150質量份。反覆進行3次該洗淨。

之後將之投入PFA製容器內之超純水中，以200rpm攪拌30分鐘予以洗淨。相對於含氟彈性共聚物100質量份，超純水量為100質量份。反覆進行7次該洗淨。

利用過濾回收已洗淨之含氟彈性共聚物後，在50℃、10kPa下進行減壓乾燥而獲得白色的含氟彈性共聚物。含氟彈性共聚物之組成與例1相同。含氟彈性共聚物中之金屬元素含量為0.2ppm。

【0081】(例4)

將例1中使乳膠凝集時，使用硫酸鋁鉀之5質量%水溶液替代硝酸水溶液。相對於乳膠中之含氟彈性共聚物100質量份，硫酸鋁鉀水溶液量為150質量份。

利用過濾回收已凝集之含氟彈性共聚物，並與例1同樣的方式洗淨。

利用過濾回收已洗淨之含氟彈性共聚物，並與例1同樣方式使其乾燥而獲得白色的含氟彈性共聚物。含氟彈性共聚物之組成與例1相同。含氟彈性共聚物中之金屬元素含量為120.0ppm。

【0082】(例5)

本例係製造不含單元c之含氟彈性共聚物。

將具備錨型葉片之內容積2100mL的不鏽鋼製耐壓反應器脫氣後，饋入超純水 804g、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 30質量%溶液80.1g、磷酸氫二鈉12水物5質量%水溶液1.8g、1,4-二碘全氟丁烷0.87g，並將氣相進行氫取代。使用錨型葉片在600rpm之速度下攪拌，並於內溫變成80℃後將TFE 13g、PMVE 65g壓入容器內。反應器內壓為0.90MPa[錶]。添加過硫酸銨1質量%水溶液20mL後，引發聚合。將引發聚合前壓入之單體(以下表記為初始單體)之添加比以莫耳比表示，為TFE：PMVE=25：75。

【0083】隨著聚合進行，在反應器內壓低於0.89MPa[錶]之時間點壓入TFE，使反應器內壓升壓至0.90MPa[錶]。反覆此步驟，並在每壓入8gTFE即亦壓入7gPMVE。

在TFE之總添加質量達80g之時間點停止添加引發聚合後壓入之單體(以下表記為「後添加單體」)，並將反應器內溫冷卻至10℃，使聚合反應停止而獲得含有含氟彈性共聚物之乳膠。聚合時間為180分鐘。又，後添加單體之總添加質量係TFE為80g、PMVE為63g，將之換算成莫耳比，為TFE：PMVE=65：35。

【0084】以與例1同樣方式使乳膠凝集、洗淨並乾燥而獲得白色的含氟彈性共聚物。含氟彈性共聚物中之各單元莫耳比為TFE單元：PMVE單元=68.0/32.0，金屬元素含量為1.0ppm。

【0085】<製造含氟彈性共聚物組成物>

在例1之含氟彈性共聚物100質量份、碳黑15質量份、三聚異氰酸三烯丙酯3質量份、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷(日油公司製Perhexa(註冊商標)25B)1質量份、硬脂酸鈣1質量份之比例下，利用雙輥機進行捏合而製得例1之含氟彈性共聚物組成物。針對例2~5之含氟彈性共聚物，亦以同樣方式製得例2~5之含氟彈性共聚物組成物。

【0086】針對各含氟共聚物組成物，使用交聯特性測定器(Alpha Technology Co., Ltd.製RPA)評估交聯性，結果確認了例1、例2之含氟共聚物組成物有良好的交聯。關於例3，則為交聯特性低於例1。

【0087】<製造交聯橡膠物品>

在例1之含氟彈性共聚物100質量份、三聚異氰酸三烯丙酯0.5質量份、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷(日油公司製Perhexa(註冊商標)25B)0.5質量份之比例下，利用雙輥機捏合而製得例1之含氟彈性共聚物組成物。針對例1之含氟彈性共聚物組成物，在150℃下進行20分鐘熱壓(一次交聯)後，在250℃之烘箱內進行4小時二次交聯，而製得例1之含氟彈性共聚物組成物的交聯橡膠O型環(P-26)。

【0088】針對上述所得交聯橡膠O型環，利用ICP-MS檢測金屬元素含量，結果金屬元素含量合計得0.6ppm。

【0089】產業上之可利用性

本發明之含氟彈性共聚物可用於一般的橡膠製品。亦可適用在耐蝕性橡膠塗料、耐脲系滑脂用密封材等、橡膠塗料、接著橡膠、軟管、管、研光片(輥)、海綿、橡膠輥、石油探勘用構件、放熱片、溶液交聯體、橡膠海綿、軸承封(耐脲滑脂等)、襯料(耐藥)、汽車用絕緣片、電子機器用絕緣片、鐘錶用橡膠帶、內視鏡用襯墊(耐胺)、伸縮軟管(從研光片加工)、熱水器襯墊/閥、護舷材(海洋土木、船舶)、纖維・不織布(防護衣等)、基盤密封材、橡膠手套、單軸偏心螺旋泵之定子、選擇性催化還原(selective catalytic reduction ; SCR)系統用零件、防振劑、制振劑、封合劑、對其他材料之添加劑、玩具用途。

而且，尤其因金屬元素含量少且交聯性佳，故適合用於半導體製造裝置用密封材。

另，在此係援引已於2017年06月27日提申之日本專利申請案2017-124890號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容，並納入作為本發明說明書之揭示。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種含氟彈性共聚物，其金屬含量為0.3質量ppm以上且20.0ppm以下，並具有碘原子同時還具有下列單元：

單元a，其係以四氟乙烯為主體之單元；

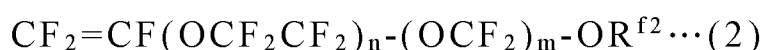
單元b，其係以具1個聚合性不飽和鍵之單體(惟四氟乙烯除外)為主體的單元；及

單元c，其係以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體的單元。

【第2項】 如請求項1之含氟彈性共聚物，其中前述單元b係選自以下述式(1)所示化合物為主體之單元、以下述式(2)所示化合物為主體之單元、以乙烯為主體之單元及以丙烯為主體之單元中之至少一種；

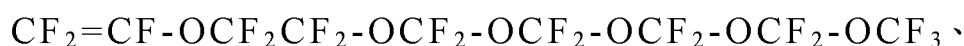


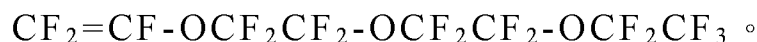
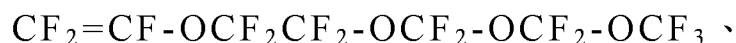
(惟， $\text{R}^{\text{f}1}$ 為碳數1~10之全氟烷基)；



(惟， $\text{R}^{\text{f}2}$ 為碳數1~4之全氟烷基， n 為0~3之整數， m 為0~4之整數， $n+m$ 為1~7之整數)。

【第3項】 如請求項2之含氟彈性共聚物，其中前述單元b係選自以 $\text{R}^{\text{f}1}$ 之碳數為1~3之前述式(1)所示化合物為主體的單元、以屬下述式所示任一化合物之前述式(2)所示化合物為主體的單元及以丙烯為主體之單元中之至少一種；



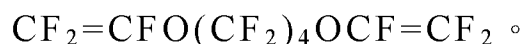
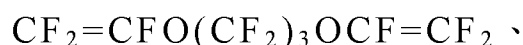


【第4項】 如請求項1至3中任一項之含氟彈性共聚物，其中前述單元c係以下述式(3)所示化合物為主體之單元；



(惟， R^{f^3} 為碳數1~25之全氟伸烷基，或是於碳數2~25之全氟伸烷基之碳原子-碳原子間具有1個以上醚性氧原子之基團)。

【第5項】 如請求項4之含氟彈性共聚物，其中前述單元c係以下述式所示任一化合物為主體之單元：

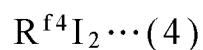


【第6項】 一種含氟彈性共聚物組成物，含有如請求項1至5中任一項之含氟彈性共聚物及交聯劑。

【第7項】 一種交聯橡膠物品，係將如請求項1至5中任一項之含氟彈性共聚物或如請求項6之含氟彈性共聚物組成物交聯而成。

【第8項】 一種含氟彈性共聚物之製造方法，係製造如請求項1至5中任一項之含氟彈性共聚物的方法，該方法係在自由基聚合引發劑及下式(4)所示化合物存在下，使四氟乙烯、具1個聚合性不飽和鍵之單體(惟四氟乙烯除外)及具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體進行乳化聚合，製得含有含氟彈性共聚物之乳膠後，利用不含金屬元

素之酸使前述乳膠中之含氟彈性共聚物凝集；



惟， R^{f4} 為碳數1~16之多氟伸烷基；

其中，前述不含金屬元素之酸為酸水溶液，

前述酸水溶液中之酸濃度為0.1~50質量%，

並且，相對於含氟彈性共聚物100質量份，前述酸水溶液之量為10質量份以上。

【第9項】 如請求項8之含氟彈性共聚物之製造方法，其在前述凝集後，使用金屬元素含量為2質量ppm以下之液態介質進行洗淨。