



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103221479 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201180055770.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.11.10

C08L 27/12(2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 3/00(2006.01)

61/415,018 2010.11.18 US

C08F 14/18(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.05.20

审查员 王铮

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/060170 2011.11.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/067936 EN 2012.05.24

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 泰里·A·谢费尔宾

埃里克·W·阿代尔

沃纳·M·A·格鲁泰尔特 景乃勇

布兰特·U·科尔布

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

凝聚无定形含氟聚合物胶乳的方法

(57) 摘要

本文描述了一种凝聚含氟聚合物胶乳的方法,其包括:提供无定形含氟聚合物胶乳;提供未改性无机纳米粒子;让所述无定形含氟聚合物胶乳与足量的未改性无机纳米粒子接触,以使所述无定形含氟聚合物凝聚。

1. 一种凝聚含氟聚合物胶乳的方法,该方法包括:

提供无定形含氟聚合物胶乳;

提供未改性无机纳米粒子;

让所述无定形含氟聚合物胶乳与足量的未改性无机纳米粒子接触,以使所述无定形含氟聚合物胶乳凝聚;

其中所述方法基本上不含传统的凝聚剂,基本上不含传统的凝聚剂,是指相对于无定形含氟聚合物而言,存在的传统凝聚剂小于0.1重量%,且其中所述无定形含氟聚合物胶乳在不存在高剪切力和/或不存在所述无定形含氟聚合物胶乳冻融的情况下凝聚。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述无定形含氟聚合物胶乳是全氟化的。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中p值不超过400g mV。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述无定形含氟聚合物胶乳和所述未改性无机纳米粒子均为酸性。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中

(a)所述无定形含氟聚合物胶乳为六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物,并且所述未改性无机纳米粒子为氧化铝;(b)所述无定形含氟聚合物胶乳为四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物,并且所述未改性无机纳米粒子为氧化锌,或者(c)所述无定形含氟聚合物胶乳为四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物,并且所述未改性无机纳米粒子为氧化锆。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中添加相对于所述无定形含氟聚合物胶乳至少3000ppm的所述未改性无机纳米粒子。

7. 一种根据权利要求1所述的方法制备的含氟聚合物复合物。

8. 根据权利要求7所述的含氟聚合物复合物,其中所述含氟聚合物复合物含有少于200ppm的总金属离子。

9. 一种衍生自权利要求7所述的含氟聚合物复合物的固化制品。

凝聚无定形含氟聚合物胶乳的方法

技术领域

[0001] 本发明描述了在未改性无机纳米粒子的存在下凝聚无定形含氟聚合物胶乳的方法。

背景技术

[0002] 含氟弹性体,尤其是全氟化弹性体用于恶劣环境下的多种应用,特别是暴露在高温下和存在腐蚀性化学品的终端用途。例如,这些聚合物通常用作航空发动机的密封剂、用于半导体制造设备、用于油井钻探装置,以及用于在高温下使用的工业设备的密封元件。

[0003] 已将无机粒子加入含氟聚合物组合物中用作填料和/或用于改善含氟聚合物制品的最终特性。

[0004] 有许多论文公开了在含氟聚合物分散体凝聚之前添加作为填料的无机粒子,甚至无机纳米粒子。其一个优点是能够获得更均匀的填料共混物。例如,Malvasi等人(美国专利 No.7,691,936)公开了将有机或无机填料添加到聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯分散体中,然后凝聚。该方法据说使填料在含氟聚合物细粉中具有良好的均匀性和最佳的分散性。Malvasi等人公开了在无须设备改造的情况下用现有技术的通常已知的方法使含氟聚合物分散体凝聚的过程。

[0005] 凝聚含氟聚合物分散体的传统方法包括:物理和化学方法。在物理方法中,可以用搅拌装置使分散体经受强(高)剪切力,从而使粒子凝聚(通常使用剪切速率超过1000(1/s)的转子与定子)。物理凝聚的另一种方法是冻融法。将分散体冷却至足以冻结,这使分散体不稳定,从而在融化时凝聚物与液体分离。一般来讲,由于规模化能力和密集能源要求,该技术在大规模生产中不是优选的。在化学凝聚方法中,将电解质或无机盐加入分散体中,使得分散体的稳定性降低,从而发生凝聚。

[0006] 在这些方法中,优选地使用向聚合物分散体中加入电解质或无机盐的化学凝聚方法。用于化学凝聚含氟聚合物初级粒子的电解质例子包括HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄、Na₂SO₄、MgCl₂、Al₂(SO₄)₃和碳酸铵。在这些化合物中,优选地使用可在干燥凝聚物的过程中挥发的化合物。用于化学凝聚含氟聚合物初级粒子的无机盐的例子包括硝酸、氢卤酸、磷酸、硫酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐、钼酸盐、磷酸二氢钠或磷酸二钠、溴化铵、氯化钾、氯化钙、氯化铜和硝酸钙。这些电解质和无机盐可以独立地使用或以两种或更多种的组合使用。

发明内容

[0007] 总希望减少工序、降低成本和/或降低无定形含氟聚合物胶乳凝聚过程中的金属离子含量。所采用的方法不应对最终聚合物造成不利影响,而有可能改善最终聚合物的性能。

[0008] 在一个方面,公开了凝聚含氟聚合物胶乳的方法,该方法包括:提供无定形含氟聚合物胶乳;提供未改性的无机纳米粒子;让无定形含氟聚合物胶乳与足量的未改性无机纳米粒子接触,从而使无定形含氟聚合物胶乳凝聚。

[0009] 在一个实施例中,该方法基本上不使用传统的凝聚剂。

[0010] 在另一方面,公开了无定形含氟聚合物复合物,其包括:提供无定形含氟聚合物胶乳;提供未改性的无机纳米粒子;让无定形含氟聚合物胶乳与足量的未改性无机纳米粒子接触,从而使无定形含氟聚合物胶乳凝聚。

[0011] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0012] 如本文所用,术语:

[0013] “一个”和“所述”可交换使用并意指一个或多个;

[0014] “和/或”用于表示一个或两个描述的情况都可能发生,例如A和/或B包括(A和B)和(A或B);

[0015] 如本文所用,“胶乳”是指聚合物粒子在水性连续相中的分散体;并且

[0016] “有机”具有本领域的通用含义,例如,有机化合物为含碳化合物,一些例外情况包括:二元化合物,如碳化物、氧化碳、二硫化碳;三元化合物,如金属氰化物、碳酰氯、硫化羰;以及金属碳酸盐,如碳酸钙。

[0017] 另外,本文中由端点描述的范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1到10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0018] 另外,本文中“至少一个”的表述包括一个及以上的所有数目(如至少2个、至少4个、至少6个、至少8个、至少10个、至少25个、至少50个、至少100个等等)。

[0019] 本发明涉及未改性无机纳米粒子在无定形含氟聚合物胶乳凝聚中的使用。凝聚的含氟聚合物胶乳,在本文中称为含氟聚合物复合物,随后可以固化,从而形成含氟弹性体制品。

[0020] 通过使用未改性无机纳米粒子使无定形含氟聚合物胶乳凝聚,本发明的含氟聚合物复合物可以基本上不含用于凝聚含氟聚合物胶乳的传统凝聚剂。如本文所用,基本上不含传统凝聚剂,是指相对于无定形含氟聚合物而言,存在的传统凝聚剂小于0.1、0.05、0.01或甚至0.001重量%。此类传统凝聚剂在背景技术中有所提及并包括(例如)水溶性盐,如氯化钙、氯化镁、氯化铝、硝酸铝或硫酸铝;或酸,如硝酸、盐酸、磷酸或硫酸,以及它们的组合。在一些实施例中,这些传统凝聚剂还与有机液体(如醇或丙酮)结合使用。这些传统凝聚剂以通常包含0.5重量%至5重量%凝聚剂的溶液(如,水)使用。传统凝聚剂溶液与胶乳的比率通常在1:5至5:1的范围内。

[0021] 本发明使用的凝聚剂为未改性的无机纳米粒子。如本文所用,“未改性的”无机纳米粒子是指无机纳米粒子的表面没有不可逆地与有机化合物相连(如,共价键合)。

[0022] 本发明的未改性无机纳米粒子可包括金属氧化物纳米粒子。此类金属氧化物包括(例如)二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化锌、氧化钒、氧化铈、氧化锡、氧化铝/二氧化硅。尽管金属氧化物可能基本上是纯的,但其可含有少量稳定离子,例如铵离子和碱金属离子,或者其可为金属氧化物的组合,例如二氧化钛与氧化锆的组合。

[0023] 本发明所用的未改性无机纳米粒子优选地基本上为球形。

[0024] 未改性无机纳米粒子的初级粒子的平均直径为至少25nm、20nm、15nm、10nm、5nm或甚至3nm；至多约100nm、50nm、30nm、20nm或甚至10nm，这取决于使用的无机纳米粒子的种类。本发明中使用的未改性无机纳米粒子通常是未聚集的。如果未改性无机纳米粒子是初级粒子的聚集体，那么聚集的纳米粒子的最大横截面尺寸在约3nm至约100nm、约3nm至约50nm、约3nm至约20nm或甚至约3nm至约10nm的范围内。

[0025] 在此所用的未改性无机纳米粒子可不同于例如气相二氧化硅、热解二氧化硅、沉淀二氧化硅等材料。本领域的技术人员已知此类二氧化硅材料由初级粒子构成，所述初级粒子在不存在高剪切力混合的情况下基本上不可逆地结合在一起，呈聚集体形式。这些二氧化硅材料具有大于100nm（例如通常至少200纳米）的平均尺寸，且不可能直接从其中提取出个别初级粒子。

[0026] 未改性无机纳米粒子可呈胶态分散体形式。可用的商购的未改性二氧化硅纳米粒子的例子包括商业胶态二氧化硅溶胶，其可以商品名称“NALCO COLLOIDAL SILICAS”得自美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.(Naperville, IL))。例如，此类二氧化硅包括NALCO产品1040、1042、1050、1060、2327和2329。可用金属氧化物胶态分散体的例子包括胶态氧化锆（其合适的例子描述于美国专利No.5,037,579(Matchett)中）以及胶态二氧化钛（其可用的例子描述于美国专利No.6,432,526(Arney等人)中）。

[0027] 在一个实施例中，未改性无机纳米粒子的表面与有机化合物可逆地相连。

[0028] 在一个实施例中，本发明的未改性无机纳米粒子可以通过离子键、氢键、范得瓦耳(Van der waals)力等与有机化合物相连。例如，具有酸端基的有机化合物（如，羧酸盐、羧酸、膦酸盐、膦酸或羟胺）可以离子键合到无机纳米粒子的表面上。

[0029] 例如，金属氧化物纳米粒子可通过酸性或碱性化合物吸附于纳米粒子表面上来进行表面处理。金属氧化物粒子（例如氧化锆、氧化铝或二氧化钛）可用酸性化合物（例如羧酸、膦酸和磺酸）或衍生自硼、碳、磷和硫的含氧酸的酸性官能团处理。可以非共价键合到无机纳米粒子上的示例性有机化合物包括：乙酸或包含酸性端基的短链有机分子，如具有羧酸盐、羧酸、膦酸盐、膦酸、羟胺端基的氧化烯烃、多元醇或羟基取代的部分。

[0030] 一般来讲，使无定形含氟聚合物胶乳凝聚所需的未改性无机纳米粒子的量为相对于无定形含氟聚合物胶乳的至少3000ppm、5000ppm、10,000ppm、50,000ppm、100,000ppm、200,000ppm、500,000ppm，或甚至1,000,000ppm。

[0031] 如果添加的无机纳米粒子的量太少，则凝聚将会逐渐发生，并且不完全。因此，可能无法从胶乳中回收所有的无定形含氟聚合物。在一些实施例中，因为成本原因和/或未改性无机纳米粒子可能会影响所得含氟弹性体的性质，所以可能不希望添加显著过量的未改性无机纳米粒子。

[0032] 一般来讲，将未改性无机纳米粒子作为混合物添加到无定形含氟聚合物胶乳中，即，将未改性无机纳米粒子分散到液体中，然后添加到无定形含氟聚合物胶乳中。具有分散在液体中的未改性无机纳米粒子和以胶乳形式分散的无定形含氟聚合物有助于纳米粒子与无定形含氟聚合物的共混，并且因为在混合期间产生的粉尘比干混时少，所以是有利的。

[0033] 可以在添加未改性无机纳米粒子期间或之后搅拌无定形含氟聚合物胶乳。搅拌设备不限于具体类型并包括（例如）具有搅拌装置如螺旋桨叶、涡轮叶片、桨叶、贝壳形叶片的设备，其中搅拌速度是可以控制的。在本发明中，搅拌设备本身不会引起凝聚，即，搅拌设备

不会对无定形含氟聚合物胶乳施加高剪切力。相反,在本发明中,是添加未改性无机纳米粒子使无定形含氟聚合物胶乳不稳定,从而引起凝聚,而搅拌设备提供使未改性无机纳米粒子有效分散在含氟聚合物胶乳中的手段。在一个实施例中,不使用高剪切力来使含氟聚合物胶乳凝聚。为了确定是否是施加到胶乳上的高剪切力引起了凝聚,可以在不使用未改性无机纳米粒子的情况下进行类似的实验,以确定无定形含氟聚合物胶乳是否凝聚。

[0034] 在一个实施例中,搅拌设备施加的平均剪切力小于300赫兹(Hz)、500Hz、750Hz、850Hz,或甚至950Hz,如Handbook of Industrial Mixing-Science and Practice by Paul,E.L.,et al.eds.,John Wiley&Sons,2004,page370(约翰威立父子出版公司(John Wiley&Sons)于2004年出版的Paul,E.L.等人所著《工业混合科学和实践手册》第370页)中针对搅拌槽所定义。

[0035] 在用未改性无机纳米粒子使无定形含氟聚合物胶乳凝聚的过程中,发现一些实验有效,而另一些不行。由于凝聚是基于分散的胶乳粒子的表面电荷的稳定性,所以测量了无定形含氟聚合物胶乳和未改性无机纳米粒子的zeta电位。据发现,通常情况下,当无定形含氟聚合物胶乳与未改性无机纳米粒子之间的zeta电位相反时,混合物会凝聚。还发现,当无定形含氟聚合物胶乳和未改性无机纳米粒子上的zeta电位相同(即,两者均具有负zeta电位)时,胶乳可能会也可能不会凝聚。在这种情况下,还显示与使用的未改性无机纳米粒子的量有一定的相关性。因此,推导出公式I,用于预测无定形含氟聚合物胶乳和未改性无机纳米粒子的组合何时会凝聚:

$$[0036] \quad p\text{值}=(\zeta_{\text{胶乳}} \cdot X_{\text{胶乳}}/100)-(\zeta_{\text{np}} \cdot Y_{\text{np}} \cdot X_{\text{np}}/100) \quad \text{Eq. I}$$

[0037] 其中 $\zeta_{\text{胶乳}}$ 为无定形含氟聚合物胶乳的zeta电位, $X_{\text{胶乳}}$ 为无定形含氟聚合物胶乳固体的%, ζ_{np} 为未改性无机纳米粒子的zeta电位, X_{np} 为未改性无机纳米粒子在混合物中的百分比, Y_{np} 为添加的未改性无机纳米粒子混合物的量。

[0038] 得出的结论是,当p值不超过250、300、400或甚至450g mV时,无定形含氟聚合物胶乳和未改性无机纳米粒子的组合会凝聚。在实验部分的比较例1中示出了一种例外情况,其中p值为-441,但未改性无机纳米粒子和无定形含氟聚合物胶乳的组合未充分凝聚。

[0039] 尽管不想拘泥于理论,但据信,未改性无机纳米粒子通过改变悬浮在水中的含氟聚合物粒子与水之间的界面能而破坏无定形含氟聚合物胶乳的稳定。

[0040] 在一个实施例中,酸性的未改性无机纳米粒子附着到无定形含氟聚合物胶乳粒子的表面上,从而使胶乳的粒度增大并破坏含氟聚合物胶乳粒子的稳定,使其达到凝聚点。当未改性无机纳米粒子与无定形含氟聚合物胶乳接触之前被酸化时,与酸性无定形含氟聚合物胶乳形成稳定共混物的pH值大于7的未改性无机纳米粒子混合物能够使无定形含氟聚合物胶乳凝聚。随后酸性未改性无机纳米粒子可以进行粒子交换,以移除金属抗衡离子。

[0041] 本发明的无定形含氟聚合物胶乳可以是悬浮聚合或乳液聚合的结果。

[0042] 无定形含氟聚合物胶乳可以衍生自非氟化单体、氟化单体或它们的组合。

[0043] 非氟化单体包括本领域已知的那些并包括(例如)乙烯和丙烯。氟化单体包括本领域已知的那些,它们是部分和完全氟化的。示例性的氟化单体包括:氟化烯烃,如四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯和氟乙烯;氟化醚,如氟代烯丙基醚、氟代烷基乙烯基醚(如全氟甲基乙烯基醚、3-甲氧基全氟丙基乙烯基醚和 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)和氟代烷氧基乙烯基醚;氟化醇盐,如六氟丙烯氧化物;氟化苯乙烯、氟化硅氧烷;以及它们的组合。

[0044] 本发明的示例性无定形含氟聚合物胶乳可以包含共聚物,例如四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物和偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物。

[0045] 另外,可以在聚合化过程中添加本领域已知的固化部位单体,使得无定形含氟聚合物胶乳包含碘-、溴-和/或含氮固化部位基团,其可以随后用于交联无定形含氟聚合物复合物。

[0046] 在一个实施例中,碘-和溴-固化部位基团可以衍生自由下式表示的单体: $CX_2=CX(Z)$, 其中: (i) X各自独立地为H或F; 并且(ii) Z为I、Br、 R_f -U, 其中U为I或Br, R_f 为任选地包含0原子的全氟化或部分全氟化的亚烷基基团。此外, 可使用非氟化的溴代或碘代烯烃, 例如乙烯基碘化物和烯丙基碘化物。示例性的碘-和溴-固化部位基团可以衍生自: $CH_2=CHI$ 、 $CF_2=CHI$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CH_2=CHCH_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2I$ 、 $CH_2=CHCF_2CH_2I$ 、 $CH_2=CHCF_2CH_2CH_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_4I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_4CH_2CH_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFCF_2OCH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_3-OCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CHBr$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CH_2=CHCH_2Br$ 、 $CF_2=CFCH_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CH_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CFCF_2Cl$, 以及它们的混合物。

[0047] 在一个实施例中,含氮固化部位基团可以包括(例如)腈、脒、亚氨酸酯、氨基或氨基腈基团。

[0048] 示例性的含氮固化部位基团可以衍生自： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{R}_\text{F}-\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_\text{w}\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_\text{g}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_\text{k}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ ，以及它们的混合物，其中 w 表示2至12的整数； g 表示0至4的整数； k 表示1或2； v 表示0至6的整数； u 表示1至6的整数， R_F 为全氟亚烷基或二价全氟醚基团。具体的例子包括全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 。

[0049] 在一个实施例中,可以将非含氟聚合物粒子或半结晶或结晶含氟聚合物粒子或它们的组合与含氟聚合物胶乳中的无定形含氟聚合物粒子混合。示例性的非含氟聚合物包括:聚氯乙烯和聚丙烯酸酯。示例性的半结晶或结晶含氟聚合物包括:聚四氟乙烯、四氟乙烯-丙烯(FEP)共聚物、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚(PFA)共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、丙烯-三氟氯乙烯共聚物和乙烯-三氟氯乙烯共聚物。在一个实施例中,含氟聚合物胶乳包含相对于含氟聚合物胶乳中的总聚合物固体小于50%、25%、15%、10%、5%、2%、1%、0.5%、0.1%或甚至0.05重量%的这些非含氟聚合物或半结晶或结晶含氟聚合物。

[0050] 用未改性无机纳米粒子使含氟聚合物胶乳凝聚之后,将包含凝聚的无定形含氟聚合物和未改性无机纳米粒子的含氟聚合物复合物与水性介质分离(如,通过过滤),然后可以用水洗涤。

[0051] 收集并洗涤之后,在低于热分解开始温度的温度下干燥含氟聚合物复合物。

[0052] 因为含氟聚合物胶乳能够用未改性无机纳米粒子代替金属盐进行凝聚,所以所得的含氟聚合物复合物只包含少量的金属离子。例如,在一个实施例中,含氟聚合物复合物含有少于200、100或甚至50ppm的总金属离子。通过筛选原材料以确保低金属离子含量可以进一步降低总金属离子含量。

[0053] 干燥之后,可以用含氟聚合物复合物来形成制品。所谓与本发明有关的术语“制品”是指最终制品,例如O形环以及制得最终型材的预成型件,如经切割可得到环的管。要形成制品,可使用螺杆式挤出机或活塞挤出机挤出含氟聚合物复合物。或者,可通过注模、传递模制或压缩模制将含氟聚合物复合物成形为制品。压缩模制由以下步骤组成:将一定量冷的未固化的含氟聚合物复合物置于受热的模具腔体内,随后用足够的压力合模,以使制品成形。将无定形含氟聚合物复合物于足够温度下保持足够长的时间以使橡胶硫化,然后可将其脱模。注模是一种成形技术,其中首先将无定形含氟聚合物复合物在挤出机螺杆中加热并磨碎,然后在受热室中收集,然后通过液压活塞将其从受热室注入中空模具腔体。硫化过后,即可将制品脱模。传递模制类似于注模,不同之处在于无定形含氟聚合物复合物未经预热和通过挤出机螺杆磨碎,而是作为冷料块引入到受热的注射室内。在一些实施例中,模制和交联同时实施。在一些实施例中,模制在交联之前实施。

[0054] 衍生自本发明公开的含氟聚合物复合物的制品可用于半导体工业中的微芯片制造过程,其中含氟弹性体可用于微芯片制造设备的密封件中。在例如半导体、生物技术和医药行业的行业中,希望具有更干净的含氟弹性体部件(如O形环、快速连接密封件、垫圈)。换句话说讲,就是用具有极低金属离子含量的含氟弹性体部件。在本发明中,已经发现的是,可以用未改性无机纳米粒子使无定形含氟聚合物胶乳凝聚,从而获得具有低金属含量的含氟弹性体,并能够减少工序。

[0055] 本发明的一些项目/实施例包括:

[0056] 项目1:一种凝聚含氟聚合物胶乳的方法,包括:

[0057] 提供无定形含氟聚合物胶乳;

[0058] 提供未改性无机纳米粒子;

[0059] 让无定形含氟聚合物胶乳与足量的未改性无机纳米粒子接触,以使无定形含氟聚合物胶乳凝聚。

[0060] 项目2:根据项目1所述的方法,其中所述方法基本上不含传统的凝聚剂。

[0061] 项目3:根据项目1-2中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳是全氟化的。

[0062] 项目4:根据项目1-2中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳是部分氟化的。

[0063] 项目5:根据前述项目中任一项所述的方法,其中p值不超过400g mV。

[0064] 项目6:根据项目1-4中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳和未改性无机纳米粒子均为酸性。

[0065] 项目7:根据前述项目中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳衍生自选自下列的单体:四氟乙烯、六氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、3-甲氧基全氟丙基乙烯基醚、 $\text{CF}_2\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯以及它们的组合。

[0066] 项目8:根据前述项目中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳包含含碘或含溴固化部位基团。

[0067] 项目9:根据前述项目中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳包含含氮固化部位基团。

[0068] 项目10:根据项目9所述的方法,其中含氮固化部位为脒、脘、亚氨酸酯、氨脒或氨

基脲。

[0069] 项目11:根据前述项目中任一项所述的方法,其中未改性无机纳米粒子具有小于100nm的平均直径。

[0070] 项目12:根据前述项目中任一项所述的方法,其中未改性无机纳米粒子包含锆、氧化铝、氧化锌以及它们的组合。

[0071] 项目13:根据项目1-11中任一项所述的方法,其中未改性无机纳米粒子包含二氧化硅。

[0072] 项目14:根据前述项目中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳为六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物,并且未改性无机纳米粒子为氧化铝。

[0073] 项目15:根据项目1-13中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳为四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物,并且未改性无机纳米粒子为氧化锆。

[0074] 项目16:根据项目1-13中任一项所述的方法,其中无定形含氟聚合物胶乳为四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物,并且未改性无机纳米粒子为氧化锆。

[0075] 项目17:根据前述项目中任一项所述的方法,其中含氟聚合物胶乳还包含非氟化聚合物粒子、半结晶聚合物粒子、结晶聚合物粒子或它们的组合。

[0076] 项目18:根据项目17所述的方法,其中含氟聚合物胶乳包含相对于含氟聚合物胶乳中的总聚合物固体小于25重量%的非氟化聚合物粒子、半结晶聚合物粒子和结晶聚合物粒子。

[0077] 项目19:根据前述项目中任一项所述的方法,其中添加至少3000ppm的未改性无机纳米粒子。

[0078] 项目20:根据项目1-19中任一项所述的方法制备的含氟聚合物复合物。

[0079] 项目21:根据项目20所述的含氟聚合物复合物,其中含氟聚合物复合物含有少于200ppm的总金属离子。

[0080] 项目22:衍生自项目20-21中任一项所述的含氟聚合物复合物的固化制品。

[0081] 实例

[0082] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非特别指出,否则在这些实例中,所有的百分比、比例和比值都以重量计。

[0083] 以下实例中使用了这些缩写词:g=克,h=小时,min=分钟,mol=摩尔,mL=毫升,L=升,MHz=兆赫,MPa=兆帕,psig=磅/平方英寸计示压力。如果未另外指明,则化学品得自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich(St.Louis,MO))。

[0084] 材料

[0085]

材料名称	说明
胶乳 A	用水性乳液聚合法制备的包含溴固化部位的全氟弹性体胶乳，其具有 66.2mol%的四氟乙烯、33.7mol%的全氟甲基乙烯基醚和 0.36 重量%的作为三氟溴乙烯添加的溴（按全氟弹性体的总重量计）。固体含量 34.38 重量%。
胶乳 B	用水性乳液聚合法制备的包含腈固化部位的全氟弹性体胶乳，其具有 66.8mol%的 TFE、32.0mol%的全氟代甲基乙烯基醚和 1.2mol%的含腈固化部位单体 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ (MV5CN)。固体含量 30.3 重量%。

[0086]

胶乳 C	HFP 和 VDF 的超低粘度过氧化物可固化共聚物。参见“胶乳 C 制备”
氧化锆溶胶#1	纳米粒子氧化锆溶液。参见“氧化锆溶胶#1 制备”
氧化锆溶胶#2	渗滤的氧化锆溶胶。参见“氧化锆溶胶#2 制备”
氧化锆溶胶#3	14%固体的氧化锆胶态溶液，以商品名“NYACOL Zr50/14”从美国马萨诸塞州阿什兰的 Nyacol 纳米技术公司(Nyacol Nano Technologies (Ashland, MA))商购获得。
氧化铝溶胶	30%固体的 Al_2O_3 胶态溶液，以商品名“AERODISP W630”从德国埃森的赢创工业集团(Evonik Industries AG (Essen, Germany))商购获得。
氧化锌溶胶	30%固体的 ZnO 胶态溶液，以商品名“NYACOL DP5370”从美国马萨诸塞州阿什兰的 Nyacol 纳米技术公司(Nyacol Nano Technologies (Ashland, MA))商购获得。
二氧化硅溶胶#1	50%固体的 SiO_2 胶态溶液，以商品名“NALCO 1050”从美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Co. (Naperville, IL))商购获得。
二氧化硅溶胶#2	34%固体的 SiO_2 胶态溶液，以商品名“AERODISP 1836”从德国埃森的赢创工业集团(Evonik Industries AG (Essen, Germany))商购获得。
二氧化硅溶胶#3	15%固体的 SiO_2 胶态溶液，以商品名“NALCO 1115”从美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Co. (Naperville, IL))商购获得。
二氧化硅溶胶#4	15%固体的 5nm SiO_2 胶态溶液，以商品名“NALCO 2326”从美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Co. (Naperville, IL))商购获得。

[0087] 胶乳C制备

[0088] 胶乳C的制备方式如下：在80L反应器中加入52kg水、溶解于另外500g水中的80g磷

酸钾缓冲剂和溶解于另外500g水中的40g过硫酸铵。将反应器的顶部空间抽空,然后破坏真空,用氮气将反应器加压至25psi(0.17MPa)。将这种真空和加压重复三次,然后将反应器加热至176 ℉(80℃),并用六氟丙烯(HFP)和1,4-二碘全氟丁烷(得自美国佛罗里达州阿拉楚阿的SynQuest实验室(SynQuest Lab, Alachua, Florida))的共混物加压至74psi(0.51MPa)。为了制备六氟丙烯(HFP)与1,4-二碘全氟丁烷的共混物,将125lb圆筒抽空,然后用氮气吹扫三次。加入共混比为1:3的1,4-二碘全氟丁烷和HFE7300(可从美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company(St. Paul, MN))商购获得)之后,根据加入的1,4-二碘全氟丁烷的量添加HFP。将氮气加入圆筒,以使压力达到280psig。然后将共混物圆筒附接到反应器上,并在氮气层保护下进料。共混物包含97.2重量%的HFP和2.8重量%的1,4-二碘全氟丁烷。然后向反应器中装入偏二氟乙烯(VDF)和上述的六氟丙烯(HFP)与1,4-二碘全氟丁烷的共混物,使反应压力达到220psig。VDF的总预装量为755.63g,六氟丙烯(HFP)与1,4-二碘全氟丁烷的共混物的总预装量为1570.42g。以450rpm搅拌该反应器。由于反应器压力会由于聚合反应中的单体消耗而降低,因此需将六氟丙烯(HFP)和1,4-二碘全氟丁烷的共混物以及VDF连续送入反应器,以将压力保持在220psig。共混物和VDF的重量比为0.67。7.45小时后,停止送入单体和共混物,并让反应器冷却。所得分散体具有30.55重量%的固体含量。

[0089] 氧化锆溶胶#1制备

[0090] 根据W0公布No.2009085926(Ko1b等人)实例1的方法制备纳米粒子溶胶,使得Z均粒度为15nm(通过光子相关光谱法测得)。通过蒸发将所得的溶胶浓缩至固体含量为45.8重量%。该溶胶在凝聚之前还用去离子水进行稀释,得到15重量%固体的溶胶。

[0091] 氧化锆溶胶#2制备

[0092] 通过将根据“氧化锆溶胶#1制备”制备的固体含量为45.8重量%的溶胶放入Spectra/Por分子多孔薄膜管的袋(Spectra/Por透析膜的截留分子量为12,000-14,000g/mol,得自美国加利福尼亚州多明格斯牧场的仕必纯有限公司(Spectrum Laboratories, Inc.(Rancho Dominguez, CA.)))中而制备氧化锆溶胶#1的低酸产品形式。然后将装有溶胶的袋子放入过量的去离子水中并用磁力搅拌棒搅动。所得的溶胶具有30.5重量%的固体含量。

[0093] Zeta电位测试方法

[0094] 用AcoustoSizer II(美国马萨诸塞州北阿特尔伯勒的Colloidal Dynamics公司(Colloidal Dynamics, North Attleboro, MA))在1至18MHz的频率范围内测量胶乳和纳米粒子溶胶的zeta电位。在进行实验之前根据仪器制造商的说明用二氧化硅溶胶校准仪器。表1中列出了计算每种材料的zeta电位时使用的常数。在所有情况下,粘度温度=25℃,粘度=0.8904cp, D粘度/dT(%/C)=0,溶剂密度=0.9971g/mL,声速=1500m/s,介电常数=78。报告的zeta电位为相同条件下进行的三次测试的平均值。在测量电动声波振幅效应的基础上计算了报告的zeta电位。表1中还示出了报告的zeta电位。

[0095] 表1

[0096]

材料	粒子密度(g/mL)	浓度(wt%)	介电常数	Zeta电位(mV)
胶乳A	1.8	35.2	6	-77.8
胶乳B	1.8	30.5	6	-89.8

胶乳C	1.8	5.0*	6	-107.9
氧化锆溶胶#2	5.6	30.5	12.5	42.8
氧化锆溶胶#1	5.6	45.8	12.5	20.2
氧化铝溶胶	4.0	30.0	10	51.6
氧化锆溶胶#3	5.6	14.0	12.5	32.7
氧化锌溶胶	5.6	30.0	10.5	-27
二氧化硅溶胶#1	2.2	50.0	4.5	-52.3
二氧化硅溶胶#2	2.2	34.0	4.5	-56.5
二氧化硅溶胶#3	2.2	15.0	4.5	-55.5
二氧化硅溶胶#4	2.2	15.0	4.5	-61.5

[0097] *进行zeta电位测量时,将胶乳稀释至5.0重量%固体含量,以防止在设备中凝聚。

[0098] 实例1(EX1)

[0099] 在35分钟内向141.84g稀释的(23.5重量%固体)氧化锆溶胶#2中滴加549.69g胶乳B,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles刀片以中速进行搅拌。形成包含固体的稠密泡沫。加入全部胶乳之后,将混合物高速搅拌28分钟。使混合物静置27分钟,然后用纱布过滤液体,并将固体放回容器中。加入作为第一冲洗液的大约500mL的热去离子水。将过滤和冲洗过程再重复两次。最后一次冲洗之后,用手将固体挤干,然后置于间歇式烘箱中在100°C下干燥16小时。该过程产生172.3g材料(86.15%产率)。

[0100] 实例2(EX2)

[0101] 在2分钟内向594.18g胶乳C中滴加60.6g氧化铝溶胶(30重量%固体),同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片以中速(VARIAC设置为20)进行搅拌。形成碎屑浆料混合物。将混合物再搅拌2分钟,然后使其静置5分钟。用纱布过滤液体。如实例1所述但是用冷去离子水将固体洗涤三次,然后用手挤干并置于间歇式烘箱中在106°C下干燥16小时。

[0102] 实例3(EX3)

[0103] 在大约5分钟内向602.30g胶乳B中滴加60.6氧化铝溶胶(30重量%固体),同时用三叶IKA变速搅拌器(美国北卡罗莱纳州威尔明顿的艾卡沃克斯有限公司(IKA Works, Inc.Wilmington,NC))以1600RPM进行搅拌。得到细的碎屑料,再将其搅拌15分钟,然后静置20分钟。如实例1所述洗涤固体,但每次洗涤30分钟。将固体在100°C下干燥20小时,获得100.1g材料(50.0%产率)。

[0104] 实例4(EX4)

[0105] 在大约5分钟内向594.2g胶乳C中加入62.50g氧化锆溶胶#2,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片以中速(VARIAC设置为20)进行搅拌。形成碎屑料,加入胶乳后再搅拌1分钟,然后静置5分钟。如实例2所述洗涤和干燥固体,获得173.6g材料(86.4%产率)。

[0106] 实例5(EX5)

[0107] 在大约5分钟内向594.18g胶乳C中加入129.9g氧化锆溶胶#3,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片(VARIAC设置为20)以中速进行搅拌。形成碎屑料,加入胶乳后再搅拌1分钟,然后静置5分钟。如实例2所述洗涤和干燥固体,获得181.2g材料(90.6%产率)。

[0108] 实例6(EX6)

[0109] 在20分钟过程里向87.0g氧化锆溶胶#1中加入288.0g胶乳B,同时用磁力搅拌棒以磁力搅拌板(IKA)上的最高设置进行搅拌。整个添加过程中持续存在包含固体的稠密泡沫。加入胶乳之后,再将混合物搅拌30分钟,然后静置5分钟。如实例1所述洗涤固体。将固体在93°C下干燥16小时,获得96.1g材料(95.8%产率)。

[0110] 实例7(EX7)

[0111] 在大约30分钟内向6.60g氧化锌溶胶中加入575.97g胶乳A,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片搅拌器以中速进行搅拌。形成碎料。加入胶乳之后,再将混合物搅拌30分钟,然后静置5分钟。如实例1所述冲洗固体,然后在100°C下干燥16小时,获得196.1g材料(98.0%产率)。

[0112] 实例8(EX8)

[0113] 在大约30分钟内向31.75g氧化锌溶胶中加入554.0g胶乳A,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片搅拌器以中速进行搅拌。形成碎料。加入胶乳之后,再将混合物搅拌30分钟,然后静置5分钟。如实例1所述冲洗固体,然后在100°C下干燥16小时,获得191.1g材料(95.0%产率)。

[0114] 比较例1(CE1)

[0115] 在2分钟内向622.47g胶乳C中加入31.25g氧化锆溶胶#2,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片以中速进行搅拌。在添加过程中或额外15分钟的混合或5分钟的静置过程中混合物均未形成任何固体,且外观一直保持乳白色。

[0116] 比较例2(CE2)

[0117] 在2分钟过程里向594.18g胶乳C中加入60.6g氧化锌溶胶,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片以中速进行搅拌。在添加过程中或额外15分钟的混合或5分钟的静置过程中混合物均未形成任何固体,且外观一直保持乳白色。

[0118] 比较例3(CE3)

[0119] 在2分钟过程里向594.18g胶乳C中加入36.37g二氧化硅溶胶#1,同时用由Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片以中速进行搅拌。在添加过程中或额外15分钟的混合或5分钟的静置过程中混合物均未形成任何固体,且外观一直保持乳白色。

[0120] 比较例4(CE4)

[0121] 在10分钟过程里向121.20g二氧化硅溶胶#3中加入616.30g胶乳B,同时用由

Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))驱动的Cowles叶片以中速进行搅拌。没有固体形成,且混合物外观一直保持乳白色。

[0122] 比较例5(CE5)

[0123] 在大约2分钟过程里向602.3g胶乳B中加入53.50g二氧化硅溶胶#2,同时用三叶搅拌器和设置为1600rpm的变速搅拌器(IKA)进行搅拌。没有固体形成,且混合物外观一直保持乳白色。

[0124] 比较例6(CE6)

[0125] 在10分钟过程里向222.20g二氧化硅溶胶#4中加入548.90g胶乳B,同时用具有Cowles叶片的Laboratory Disperserator2000系列90型(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的普雷迈尔磨公司(Premier Mill,Exton,PA))以中速进行搅拌。没有固体形成,且混合物外观一直保持乳白色。

[0126] 比较例7(CE7)

[0127] 为了看到高剪切作用的效果,用三叶搅拌器和设置为1600rpm的变速搅拌器(IKA)将551.41g胶乳B搅拌20分钟。然后停止搅拌,形成泡沫层和透明液体层。再静置5分钟之后,可在透明液体表面上看到薄的聚合物层,并且没有泡沫留下。未见到聚合物的颗粒。

[0128] 比较例8(CE8)

[0129] 用Laboratory Disperserator2000系列90型以中速(VARIAC设置为25)将596.28g胶乳C搅拌4分钟,在整个过程中Cowles叶片附近形成了强涡旋,但无飞溅现象。停止搅拌,无聚合物颗粒存在。然后将速度提高至液体溅向烧杯侧壁的程度(VARIAC设置为35)。4分钟后,乳白色胶乳中形成(3cm直径)大球。没有额外大量的聚合物颗粒存在。

[0130] 表2中示出了对实验的总结,包括按照说明书所述计算的p值。

[0131] 表2

[0132]

实例	胶乳	加入的胶乳的量(g)	纳米粒子	加入的纳米粒子的量(g)	凝聚	收率	P 值
EX7	A	576.97	氧化锌溶胶	6.6	是	98.05%	27
EX8	A	554.0	氧化锌溶胶	31.75	是	95.60%	230
EX1	B	549.69	氧化锆溶胶#2	141.84	是	86.20%	-1453
EX6	B	288.0	氧化锆溶胶#1	87.0	是	95.80%	-291
EX3	B	602.30	氧化铝溶胶	60.6	是	50.05%	-965
CE4	B	616.3	二氧化硅溶胶#3	121.2	否	不适用	982
CE5	B	602.3	二氧化硅溶胶#2	121.2	否	不适用	1001
CE6	B	548.90	二氧化硅溶胶#4	222.0	否	不适用	2023
CE7	B	551.41	无	不适用	否	不适用	不适用
EX2	C	594.18	氧化铝溶胶	60.6	是	无数据	-971
EX4	C	594.2	氧化锆溶胶#2	62.50	是	86.42%	-848
CE1	C	622.47	氧化锆溶胶#2	31.25	否	不适用	-441
EX5	C	594.18	氧化锆溶胶#3	129.9	是	90.60%	-628
CE2	C	594.1	氧化锌溶胶	60.6	否	不适用	458
CE3	C	594.18	二氧化硅溶胶#1	36.37	否	不适用	918
CE8	C	596.28	无	不适用	否	不适用	不适用

[0133] NA: 不适用

[0134] 如表2所示, 在没有纳米粒子的情况下单独混合胶乳(如CE7和CE8所示)不会引起无定形含氟聚合物胶乳的凝聚。本申请人发现, 正是纳米粒子引起了凝聚, 并且采用在添加纳米粒子期间和之后混合胶乳来改善胶乳内纳米粒子的分散性。还如表2所示, 胶乳的类型、纳米粒子的类型以及加入的纳米粒子的量会影响胶乳是否凝聚。根据一系列实验, 本申请人发现不超过400g mV的p值似乎可以造成充分的凝聚。

[0135] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 本领域的技术人员将显而易见本发明的可预知的修改和更改。本发明不应受限于本专利申请中为了进行示意性的说明而示出的实施例。