



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101974188 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201010296784. 9

C08L 27/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2003. 07. 25

C08K 3/24 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 214/26 (2006. 01)

60/399, 229 2002. 07. 29 US

C08F 214/18 (2006. 01)

C08F 214/24 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

03817520. 7 2003. 07. 25

(56) 对比文件

CN 1386121 A, 2002. 12. 18,

WO 01/57100 A1, 2001. 08. 09,

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 宋雪

(72) 发明人 W·M·A·格罗托尔特 K·亨特泽

B·赫希 H·卡什帕尔

R·E·柯尔布 G·劳尔

W·施瓦特菲格

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈长会

(51) Int. Cl.

C08L 27/18 (2006. 01)

C08L 29/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

适用于制造电子元件的超净的含氟弹性体

(57) 摘要

一种用于制备全氟弹性体的可固化的含氟弹性体组合物。该组合物包括：(1) 具有一个或多个固化部位的全氟聚合物，所述固化部位选自能参与过氧化物固化反应的卤素和/或腈基；(2) 有机过氧化物和/或能通过所述腈基进行所述全氟聚合物固化的化合物；以及 (3) 任选的多不饱和的活性助剂。所述组合物中的全氟聚合物基本上不含离子端基，并且所述组合物中金属阳离子的总量不超过 10 μg/g 全氟聚合物。所述全氟弹性体可通过以足够少的金属阳离子的量固化所述组合物来得到，从而制造适用于半导体工业的含氟弹性体。

1. 一种可固化的含氟弹性体组合物,它包含:

- 通过水乳液聚合方法得到的,具有一个或多个固化部位的全氟聚合物,所述固化部位选自能参与过氧化物固化反应的卤素和 / 或腈基,其中所述卤素选自 Cl, Br 和 I 原子;
- 有机过氧化物和 / 或能通过所述腈基进行所述全氟聚合物固化的化合物;和
- 任选的多不饱和的活性助剂;

其特征在于,所述全氟聚合物基本上不含羧基端基,并且其中该组合物中金属阳离子的总量不超过 $10 \mu\text{g/g}$ 全氟聚合物,其中所述全氟聚合物基本上不含羧基端基是指所述全氟聚合物含有的羧基端基的量使得通过计算在所述全氟聚合物的傅里叶变换红外光谱中的 1840cm^{-1} - 1620cm^{-1} 的范围内的积分峰强度与在 2740cm^{-1} - 2220cm^{-1} 的范围内的积分峰强度所确定的吸光率之比小于 0.1。

2. 如权利要求 1 所述的可固化的含氟弹性体组合物,其特征在于,所述全氟聚合物包含一个或多个得自具有腈基的全氟化的烯烃或者具有一个或多个腈基的全氟化乙烯基醚的单元。

3. 如权利要求 1 所述的可固化的含氟弹性体组合物,其特征在于,所述全氟聚合物包含选自四氟乙烯和三氟氯乙烯的氟化的烯烃以及选自全氟化的 C_3 - C_8 烯烃、全氟化乙烯基醚、以及它们的混合物的全氟化单体的重复单元。

4. 一种固化的含氟弹性体,其特征在于,它是通过使权利要求 1-3 中任一项所述的可固化的含氟弹性体组合物固化来得到的。

5. 如权利要求 4 所述的固化的含氟弹性体在制造电子元件中的应用。

6. 一种制造权利要求 1-3 中任一项所述的可固化的含氟弹性体组合物的方法,它包括:(i) 对选自四氟乙烯、三氟氯乙烯、以及它们的混合物的氟化单体,选自全氟化的 C_3 - C_8 烯烃、全氟化乙烯基醚、以及它们的混合物的氟化单体,以及一种或多种选自具有一个或多个能参与过氧化物固化反应的卤原子或者一个或多个腈基的全氟化单体的具有固化部位的氟化单体进行水乳液聚合得到全氟聚合物,由此用选自含氟脂族亚磺酸盐和能将所述亚磺酸盐氧化为磺酰基自由基的氧化剂的组合,和 / 或自由基引发剂和氯化物盐的组合的引发剂体系来引发所述聚合,其中所述卤原子选自 Cl, Br 和 I 原子;和 (ii) 将形成的全氟聚合物从所得的水分散体中分离出来。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,通过向所得的水分散体中添加足量的金属盐以使所述全氟聚合物颗粒在分散体中凝结,将所述全氟聚合物从所得的水分散体中分离出来。

8 一种通过水乳液聚合得到的全氟聚合物,它包含:得自氟化单体的单元,所述氟化单体选自四氟乙烯、三氟氯乙烯、以及它们的混合物;一种或多种得自氟化单体的单元,所述氟化单体选自全氟化的 C_3 - C_8 烯烃、全氟化乙烯基醚、以及它们的混合物;以及一种或多种得自具有固化部位的氟化单体的单元,所述单体选自具有一个或多个能参与过氧化物固化反应的卤原子或者一个或多个腈基的全氟化单体,其中所述卤原子选自 Cl, Br 和 I 原子,所述全氟聚合物包含全氟脂族端基和 / 或 CF_2Cl 端基,且基本上不含羧基端基,所述全氟聚合物中金属离子的含量小于 $10 \mu\text{g/g}$ 全氟聚合物,所述全氟聚合物基本上不含羧基端基是指所述全氟聚合物含有的羧基端基的量使得通过计算在所述全氟聚合物的傅里叶变换红外光谱中的 1840cm^{-1} - 1620cm^{-1} 的范围内的积分峰强度与在 2740cm^{-1} - 2220cm^{-1} 的范围内的积

分峰强度所确定的吸光率之比小于 0.1。

适用于制造电子元件的超净的含氟弹性体

[0001] 本申请是专利申请号 03817520.7(3M 创新有限公司;国际申请号:PCT/US03/23530;优先权日:2002-7-29;国际申请日:2003-7-25)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及高纯度的含氟弹性体,特别涉及具有用于制造电子元件(特别是用于制造集成电路芯片)所需的足够纯度的含氟弹性体。具体地说,本发明涉及用于制造所需的含氟弹性体的可固化的组合物、制造特别适用于所述组合物的含氟聚合物的方法、以及这些含氟聚合物本身。

背景技术

[0003] 含氟弹性体,尤其是全氟弹性体(如“现代含氟聚合物”(John Scheirs编辑,Wiley Science 公司,1997)中描述的那些)能提供极好的对高工作温度的防护,并且耐许多种化学试剂。含氟弹性体是通过使含氟弹性体前体(“含氟弹性体胶”)固化来制备的,所述含氟弹性体前体由含有一个或多个氟原子的单体、或者这些单体与其它单体的共聚物制得(含氟单体以最大质量比存在)。所述含氟弹性体前体是适于制备具有所需弹性性能的含氟弹性体的含氟聚合物。通常,所述含氟弹性体前体是非晶态含氟聚合物或者几乎不显示熔点的含氟聚合物。当所述含氟聚合物具有全氟化的主链时,可以形成全氟弹性体,但是也可以使用具有部分氟化的主链的聚合物。

[0004] 常用的制备含氟聚合物的方法是水乳液聚合,它与在溶剂中聚合相比对环境更有利。通常,氟化单体的水乳液聚合在氟化的表面活性剂存在的条件下进行,虽然也已经开发出了不向聚合中添加氟化的表面活性剂的工艺方法。

[0005] 含氟弹性体因其耐高温和腐蚀性化学物质的能力,以及可使用标准弹性体加工设备来加工所述含氟弹性体胶的能力,已成功地应用于许多用途。其中,含氟弹性体已用于半导体工业(芯片的制造工艺)中,其中所述含氟弹性体可用于芯片制造设备的密封件。在芯片的制造过程中,所述含氟弹性体可置于高温和腐蚀性化学物质中。虽然含氟弹性体,尤其是全氟弹性体已用于半导体工业中,但是对改进含氟弹性体使之更适应特殊用途仍有需求。具体地说,可使用的含氟弹性体组合物通常具有过高含量的离子成分,特别是过高含量的金属阳离子,这限制了含氟弹性体组合物在芯片制造中的适用性。在通过水乳液聚合工艺制备用来制造含氟弹性体的含氟聚合物的情况下尤其如此。

[0006] 因此,希望找到另一种制造高纯度的含氟聚合物和含氟弹性体的方法,使得它们满足半导体工业的要求,并适用于半导体工业中。

发明内容

[0007] 一方面,本发明提供了一种用于制备全氟弹性体的可固化的含氟弹性体组合物,该组合物包含:

[0008] - 具有一个或多个固化部位(cure-site)的全氟聚合物,所述固化部位选自能参

与过氧化物固化反应的卤素和 / 或腈基 ;

[0009] - 有机过氧化物和 / 或能通过所述腈基进行所述全氟聚合物的固化的化合物 ;

[0010] - 任选的多不饱和的活性助剂 ;

[0011] 其中,所述全氟聚合物基本上不含离子端基,并且所述组合物中金属阳离子的总量不超过 $10 \mu\text{g/g}$ 全氟聚合物。

[0012] 在一个优选的实施方式中,所述全氟聚合物包含一个或多个得自具有腈基的全氟化的烯烃或者具有一个或多个腈基的全氟化乙烯基醚的单元。

[0013] 在另一个优选的实施方式中,所述全氟聚合物包含选自四氟乙烯和三氟氯乙烯的氟化的烯烃以及选自全氟化的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 烯烃、全氟化乙烯基醚、以及它们的混合物的全氟化单体的重复单元。

[0014] 所述能通过使上述组合物固化来得到的全氟弹性体具有足够少量的金属阳离子,以制造适用于半导体工业的含氟弹性体。此外,构成所述组合物的全氟聚合物可通过水乳液聚合工艺来制造,并且无需特殊的处理过程或者额外的步骤除去离子,从而达到所需的低含量的金属阳离子。

[0015] 另一方面,本发明还提供了一种通过使上述组合物固化而得到的固化的全氟弹性体及其在制造电子元件中的应用,特别是在制造晶片和芯片中的应用,其中所述全氟弹性体可用作芯片或晶片制造设备的密封元件。

[0016] 再一方面,本发明提供了一种制造全氟聚合物(特别优选的是用于上述可固化的含氟弹性体组合物的全氟聚合物)的方法,它包括:(i)使(a)选自四氟乙烯、三氟氯乙烯、以及它们的混合物的氟化单体、(b)选自全氟化的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 烯烃、全氟化乙烯基醚、以及它们的混合物的氟化单体、以及(c)一种或多种具有固化部位的氟化单体(所述单体选自具有一个或多个能参与过氧化物固化反应的卤原子或者一个或多个腈基的全氟化单体)发生水乳液聚合,所述聚合由选自含氟脂族亚磺酸盐和能将所述亚磺酸盐氧化为磺酰基自由基的氧化剂的组合,和 / 或自由基引发剂和氯化物盐的组合的引发剂体系来引发,从而使所得的全氟聚合物基本上不含离子端基,(ii)通过使所述全氟聚合物凝结,例如通过添加足量的金属盐以使所述全氟聚合物颗粒在分散体中凝结或者将所述全氟聚合物从分散体中冻结出来,将由所得的水分散体形成的全氟聚合物分离。

[0017] 从上述方法中可知,将金属阳离子的量减小到所需的低含量无需特殊的处理步骤。因此,上述方法提供了一种简便的、有成本效益的方式来制造用于制备满足半导体工业的高纯度要求的全氟弹性体的全氟聚合物。

[0018] 再一方面,本发明提供了一种通过水乳液聚合得到的全氟聚合物,它包含(a)得自氟化单体的单元,所述氟化单体选自四氟乙烯、三氟氯乙烯、以及它们的混合物,(b)一种或多种得自氟化单体的单元,所述氟化单体选自全氟化的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 烯烃、全氟化乙烯基醚、以及它们的混合物,以及(c)一种或多种得自具有固化部位的氟化单体的单元,所述单体选自具有一个或多个能参与过氧化物固化反应的卤原子或者一个或多个腈基的全氟化单体,所述全氟聚合物包含全氟脂族端基和 / 或 CF_2Cl 端基,且基本上不含离子端基,所述全氟聚合物中金属离子的含量小于 $10 \mu\text{g/g}$ 全氟聚合物。

具体实施方式

[0019] 与本发明有关的发现是,基本上不含离子端基的全氟聚合物特别适于制造用于半导体工业的含氟弹性体。具体地说,这些全氟聚合物可通过常用的水乳液聚合工艺来制造,并且所述含氟聚合物可随后使用普通的凝结工艺(可包括使用金属盐如氯化镁)或者将所述胶乳冻结,从所得的水分散体中分离出来。因此,尽管没有采取从含氟聚合物水分散体中除去离子的步骤,尽管使用了金属盐使所述含氟聚合物在分散体中凝结,仍然发现基本上不含离子端基的含氟聚合物产生了金属离子含量足够低的高纯度的聚合物,因此这些聚合物适用于半导体工业。通常,所得的含氟聚合物中残留的金属阳离子的量不超过 $10 \mu\text{g/g}$ 全氟聚合物,即,不超过 10,000ppb。较佳地,金属阳离子的量不超过 7,000ppb。

[0020] 术语“残留的金属阳离子”是指在下述实施例部分中所列的试验条件下进行了聚合物试样的试验后可通过分析得到的金属离子。

[0021] 术语“基本上不含离子端基”是指所述含氟聚合物不含离子端基,或者所述含氟聚合物含有的离子端基的量使得通过计算在所述全氟聚合物的傅里叶变换红外光谱中的 $1840\text{--}1620\text{cm}^{-1}$ 的范围内的积分峰强度与在 $2740\text{--}2220\text{cm}^{-1}$ 的范围内的积分峰强度所确定的吸光率之比小于 0.1。该吸光率之比在本领域中通常用来表示羧基端基的含量(US 6,114,452)。所述水乳液聚合通常在形成的离子端基基本上为羧基的端基的条件下进行,因此,所述吸光率之比可作为对聚合物中离子端基的残留含量的测定。

[0022] 与本发明有关的术语“全氟”或“全氟化的”是指各个化合物的所有氢原子都被氟原子所取代,但是不排除一些氢原子被氯原子、溴原子或碘原子取代的可能性。具体地说,术语“全氟聚合物”是指具有全氟化的主链的含氟聚合物,即,其中氢原子被氟原子取代的主链,但是不排除一些氢原子被除氟以外的另一种卤原子如氯原子取代的聚合物,例如可以是含氟聚合物得自包含三氟氯乙烯的聚合反应的情况。

[0023] 可方便地用来制备所述全氟弹性体的全氟聚合物可通过水乳液聚合来制备。较佳地,所述全氟聚合物通过全氟化单体(例如四氟乙烯、三氟氯乙烯、以及它们的混合物)与氟化单体(选自全氟化的 $\text{C}_3\text{--}\text{C}_8$ 烯烃、全氟化乙烯基醚、以及它们的混合物)以及一种或多种具有固化部位的氟化单体(选自具有一个或多个能参与过氧化物固化反应的卤原子或者一个或多个腈基的全氟化单体)的聚合来制备。能参与过氧化物固化反应的卤素可包括氯原子、溴原子或碘原子。

[0024] 可以使用的全氟化乙烯基醚单体的例子包括由以下通式表示的单体:

[0025] $\text{CF}_2 = \text{CF-O-R}_f$

[0026] 式中, R_f 表示可含有一个或多个氧原子的全氟化脂族基团。较佳地,所述全氟乙烯基醚对应于以下通式:

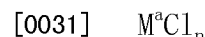
[0027] $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{R}'_f\text{O})_n(\text{R}''_f\text{O})_m\text{R}''_f$

[0028] 式中, R_f 和 R'_f 是不同的具有 2-6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基, m 和 n 独立地为 0-10, R''_f 为具有 1-6 个碳原子的全氟烷基。上述通式的全氟乙烯基醚的例子包括全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚(PPVE-2)、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟-正丙基乙烯基醚(PPVE-1)和 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 。

[0029] 所述聚合由选自含氟脂族亚磺酸盐和能将所述亚磺酸盐氧化为磺酰基自由基的氧化剂的组合,和/或自由基引发剂和氯化物盐的组合的引发剂体系来引发,从而使所得

的全氟聚合物基本上不含离子端基。

[0030] 因此,根据一个实施方式,所述引发系统包括使用自由基引发剂,例如过硫酸盐、高锰酸或其盐如高锰酸钾、以及氯化物盐如以下通式表示的氯化物盐:



[0032] 式中, M^a 表示单价或多价阳离子, n 为所述阳离子的化合价。适宜的阳离子 M^a 包括有机或无机阳离子。特别有用的阳离子是铵和金属阳离子,包括单价阳离子如钠和钾,以及二价阳离子如钙和镁。氯化铵盐的例子包括四烷基氯化铵如四丁基氯化铵和 NH_4Cl 。通常,通过增加氯化物盐的量可减少离子端基的数量。可以认为,在引发系统中使用氯化物盐导致了 CF_2Cl 端基的形成。通常,选择氯化物盐的量使得氯离子与引发剂(例如,高锰酸盐)的摩尔比为1:0.1至0.1:10,较好是1:0.5至0.1:5。

[0033] 另一种得到基本上不含离子端基的含氟聚合物的方法包括使用含氟脂族亚磺酸盐(较好是全氟脂族亚磺酸盐)和能将所述亚磺酸盐氧化为磺酰基自由基的氧化剂的组合,如US 5,285,002中所述。适宜的氧化剂包括,例如过硫酸盐如过硫酸铵。通常,使用含氟脂族亚磺酸盐会导致含氟聚合物中形成(全氟)含氟脂族端基。

[0034] 通常,所述含氟脂族亚磺酸盐具有以下通式:



[0036] 式中, R_f 表示具有例如1-20个碳原子,较好是4-10个碳原子的单价含氟脂族基团, M 表示氢原子或化合价 x 为1-2(较好是1)的阳离子。阳离子的例子为铵、钠和钾阳离子。

[0037] 所述单价含氟脂族基团 R_f 是氟化的、稳定的、惰性的、非极性的、饱和的基团。它可以是直链的、支链的,并且如果足够大,还可以是环状的,或者它们的组合,如烷基环脂族基团。通常, R_f 具有1-20个碳原子,较好是4-10个,并含有40-83重量%,较好是50-78重量%的氟。优选的化合物是其中的 R_f 基团被完全或基本上完全氟化的化合物,如 R_f 为全氟化烷基 C_nF_{2n+1} (式中, n 为1-20)的化合物。

[0038] 关于 R_f ,在碳原子主链中可以插入二价氧、六价硫或三价氮杂原子,它们各自仅连接在碳原子上,但是较佳的是当这些杂原子存在时,对每两个碳原子而言,该主链不含一个以上所述杂原子。也可以存在个别的与碳连接的氢原子、碘原子、溴原子或氯原子,但是,当它们存在时,对于链中每两个碳原子而言,较佳的是这些原子不超过一个。式中, R_f 是或者含有环状结构,该结构最好具有6个环上(ringmember)原子,其中1或2个原子是所述杂原子,例如氧和/或氮。本发明中使用的亚磺酸盐的例子公开在US 5,285,002中,该专利在本文中引用作为参考。

[0039] 引发剂的用量通常为0.01-2重量%,较好是约0.03-1重量%,以聚合混合物的总重量计。引发剂可以在聚合开始时全部加入,或者可以在聚合过程中以连续的方式加入聚合反应中,直到达到70-80%的转化率。也可以在开始时加入部分引发剂,剩余的部分在聚合过程中以一次或几次加入。

[0040] 另外要生成具有少量的离子端基的聚合物,还可以用全氟过酸酯作为引发剂。

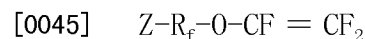
[0041] 水乳液聚合方法通常以一般已知的方式进行。优选的聚合温度为10-100°C,较好是30-80°C,压力为4-30巴,尤其是6-15巴。

[0042] 所述水乳液聚合系统还可包括其它物质如缓冲剂,以及视需要,配合物形成剂或

链转移剂。所述水乳液聚合通常还包括氟化的表面活性剂,如全氟链烷磺酸或羧酸。通常,水乳液聚合中使用的氟化的表面活性剂的总量为 0.1-5 重量%,以要生成的含氟聚合物的重量计。

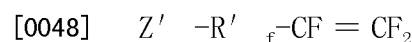
[0043] 为了沿所述链引入卤素(所述卤素能参与过氧化物固化反应),进行所述含氟聚合物的基本单体与适宜的具有固化部位的氟化单体的共聚(参见例如美国专利 4,745,165、4,831,085 和 4,214,060)。该共聚单体可选自例如:

[0044] (a) 具有以下通式的溴-或碘-全氟烷基-全氟乙烯基醚:



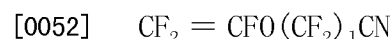
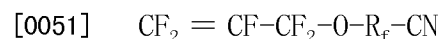
[0046] 式中,Z 是 Br 或 I, R_f 是全氟亚烷基 C_1-C_{12} ,任选地含有氯和/或醚氧原子,例如 $BrCF_2-O-CF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、 $CF_3CFBrCF_2-O-CF=CF_2$ 等;

[0047] (b) 溴-或碘-全氟烯烃,如具有以下通式的那些:



[0049] 式中, Z' 是 Br 或 I, R'_f 是全氟亚烷基 C_1-C_{12} ,任选地含有氯原子;例如,三氟溴乙烯、4-溴-全氟丁烯-1 等;或者溴氟烯烃,如 1-溴-2,2-二氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1。

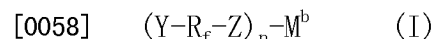
[0050] 或者,或另外,所述含氟聚合物中的固化部位成分可得自含腈的氟化单体。可使用的含腈的单体的例子是具有以下通式之一的单体:



[0055] 式中,1 表示 2-12 的整数; g 表示 0-4 的整数; k 表示 1 或 2; v 表示 0-6 的整数; u 表示 1-6 的整数; R_f 为全氟亚烷基或二价全氟醚基团。含腈液态氟化单体的具体例子包括全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二噁-1-辛烯)、 $CF_2=CF_2O(CF_2)_5CN$ 和 $CF_2=CF_2O(CF_2)_3OCF(CF_3)CN$ 。

[0056] 当所述含有固化部位的单体是液态氟化单体时,较佳的是在乳液聚合的初始阶段提供至少一部分所述单体作为水性微乳液。该微乳液是具有一固化部位成分的液态氟化单体、任选地液态全氟化烃化合物、水、以及氟化的表面活性剂的稳定的、均质混合物。用于所述氟化单体或全氟化烃的术语“液态”是指各个成分在环境温度和压力条件下,即在约 20°C 和约 1 个大气压下为液态。通常,所述微乳液在各种组分相互接触或者与一起轻轻搅拌,并且任选地加热的条件下就自发地形成。通常,形成所述微乳液的温度,即当得到清澈和透明的混合物时,为 40-90°C。在冷却后,所述混合物保持清澈和透明。

[0057] 可用来制备所述微乳液的氟化的表面活性剂是通常具有 4-12 个碳原子,较好是 8 个碳原子的全氟化链烷磺酸或羧酸或其盐。较佳地,所述氟化的表面活性剂具有以下通式:



[0059] 式中, Y 表示 Cl 或 F ; R_f 表示具有 4-10 个碳原子的直链或支链全氟化亚烷基; Z 表示 COO^- 或 SO_3^- ; M^b 表示阳离子,包括单价和多价阳离子; n 为 M^b 的化合价。阳离子的例子包

括铵,碱金属阳离子如钠或钾,以及碱土金属阳离子如钙或镁。

[0060] 可用来制备所述微乳液的液态全氟化烃化合物通常包含 3-25 个碳原子,较好是 5-20 个碳原子,并且可含有多达 2 个选自氧、硫或氮的杂原子。适宜的全氟化烃包括全氟化的饱和的直链、支链和 / 或环状脂族化合物,如全氟化的直链、支链或环状链烷;全氟化的芳香化合物,如全氟化苯,或者全氟化十四氢菲。也可以是全氟化烷基胺,如全氟化三烷基胺。还可以是全氟化的环状脂族化合物,如萘烷;较好是在环中含有氧或硫的杂环脂族化合物,如全氟-2-丁基四氢呋喃。

[0061] 全氟化烃的具体例子包括:全氟-2-丁基四氢呋喃、全氟萘烷、全氟甲基萘烷、全氟甲基环己烷、全氟(1,3-二甲基环己烷)、全氟二甲基十氢萘、全氟苕、全氟(十四氢菲)、全氟二十四烷、全氟煤油、八氟萘、聚(三氟氯乙烯)的低聚物、全氟(三烷基胺)如全氟(三丙胺)、全氟(三丁胺)或全氟(三戊胺)、以及八氟甲苯、六氟苯和市售的氟化溶剂如 3M 公司生产的 Fluorinert FC-75、FC-72、FC-84、FC-77、FC-40、FC-43、FC-70 或 FC-5312。此外,本领域技术人员可知,可以使用各种全氟化烃的混合物来制备所述微乳液。

[0062] 通常,构成所述微乳液的各成分的含量按下述方式选择(所有表示为重量%的百分数以所述微乳液的总重量计):5-50%的全氟链烷羧酸或磺酸,或其盐、0-15%的液态全氟化烃化合物和 5-30%的具有一固化部位的液态氟化单体。优选的范围是 10-30%的全氟链烷羧酸或磺酸,或其盐、0.2-10%的液态全氟化烃化合物和 8-20%的具有一固化部位的液态氟化单体。

[0063] 在水性乳液聚合过程结束时,得到所述含氟聚合物的水分散体。一般,用动态光散射法测得的平均粒度不超过 400nm,通常为 10-400nm,较好是 40-250nm。所述含氟聚合物可通过凝结从分散体中分离出来。可以使用任一种已知的凝结方法,包括,特别是通过向所述含氟聚合物分散体中加入金属盐来凝结。可使用的适宜的金属盐包括,例如碱金属盐如 NaCl 和碱土金属盐如氯化镁,或者 Al 盐如 $AlCl_3$ 。较佳地,选择添加到分散体中的量,使得添加最小量能导致含氟聚合物凝结。通常,能导致凝结的金属盐的适宜的量 0.5-50g 盐/kg 聚合物。

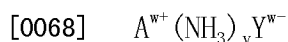
[0064] 或者,可将所述含氟聚合物冻结以分离该聚合物。在将分散体冻结后,将其解冻,并除去解冻的液体。较佳地,在除去解冻的液体的同时对冻结的分散体进行解冻。该过程通常还包括洗涤步骤,较佳的是它也在解冻及除去解冻的液体的同时进行,但是可在解冻步骤后进行一步或多步洗涤步骤。冻结的方法公开在例如 EP1,050,546 中。

[0065] 用本发明方法制得的含氟聚合物适于制造含氟弹性体。为了得到含氟弹性体,将包含含氟聚合物和固化组合物的可固化的含氟弹性体组合物固化。所述可固化的含氟弹性体组合物可使用任一种本领域技术人员已知的方法来固化。通常,所述固化组合物包括一种或多种能导致含氟聚合物链相互连接从而形成一个三维网状结构的成分。这些成分可包括催化剂、固化剂和 / 或活性助剂。

[0066] 当所述含氟聚合物包括含有能参与过氧化物固化反应的卤素的固化部位时,所述固化组合物通常包括一种有机过氧化物。适宜的有机过氧化物是在固化温度下产生自由基的过氧化物。特别优选在 50°C 以上的温度分解的二烷基过氧化物或双(二烷基过氧化物)。在许多情况下,优选使用具有一个连接在过氧态氧上的叔碳原子的二叔丁基过氧化物。该类中最有用的过氧化物是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3 和 2,5-二甲基-2,

5-二(叔丁基过氧)己烷。其它过氧化物可选自以下化合物:过氧化二枯基、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α, α' -二(叔丁基过氧)-二异丙苯)和二(1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)-丁基)碳酸酯。通常,每100份含氟聚合物使用约1-3份的过氧化物。

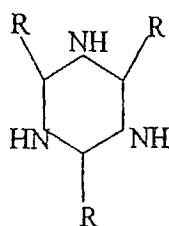
[0067] 当所述含氟聚合物包括含脲的固化部位成分时,可使用包含一种或多种产生氮的化合物的催化剂来导致固化。“产生氮的化合物”包括在环境条件下为固体或液体,但是在固化条件下产生氮的化合物。这些化合物包括,例如六亚甲基四胺(乌洛托品)、双氰胺、以及具有以下通式的含金属的化合物:



[0069] 式中, A^{w+} 是金属阳离子,如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 和 Ni^{2+} ;w等于所述金属阳离子的化合价; Y^{w-} 是平衡离子,通常为卤离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根等;v是1-约7的整数。

[0070] 取代和未取代的三嗪衍生物,如以下通式表示的那些也可用作产生氮的化合物:

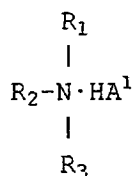
[0071]



[0072] 式中,R是氢或者具有1-20个碳原子的取代或未取代烷基、芳基或芳烷基。具体的有用的三嗪衍生物包括六氢-1,3,5-仲三嗪和乙醛氨三聚物。当产生氮的化合物用来固化具有脲基的含氟聚合物时,其用量通常为0.1-10份/100重量份(phr)含氟聚合物,以将所述含氟聚合物固化为具有所需的物理和机械性能的弹性体。

[0073] 另一种可用来固化含脲的含氟聚合物的成分包括具有以下通式的化合物:

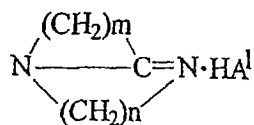
[0074]



(II)

[0075] 式中,基团 HA^1 是无机或有机酸,例如HCl、 HNO_3 、 $C_7F_{15}COOH$, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为具有1-约20个碳原子的相同或不不同的烷基,它们可以是环状的或杂环的,一个R基团可作为与另一个R基团连接的键,使得氮连接在链烯基、环烯基或芳香基的部分上或者作为链烯基、环烯基或芳香基的一部分。所述取代基还可以是烯属的,例如单、二和三烷基胺盐,以及吡啶盐。上述通式(II)的化合物的例子包括具有以下通式的化合物:

[0076]



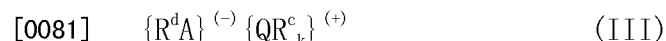
(IIA)

[0077] 式中,m和n独立地为2-20。

[0078] 优选的通式 (IIA) 化合物的例子包括其中 $m = 3$ 和 $n = 5$ 以及 $m = 4$ 和 $n = 2$ 的化合物。它包括,例如 1,8-二氮杂二环 [5,4,0] 十一-7-烯 (DBU) 的盐和 1,5-二氮杂二环 [4,3,0] 壬-5-烯 (DBN) 的盐。这些盐可通过,例如使 DBU 或 DBN 与有机或无机酸在有机溶剂 (如甲醇或丙酮) 中反应来制备,或者它们可原位制备。酸可以是有机酸或无机酸,例如 $C_7F_{15}COOH$, 或者含有任一种烃或氟的碳酸、磺酸等,以及无机酸如 HCl 、 HNO_3 等,所述酸形成稳定的盐。另一种优选的通式 IIA 的化合物是吡啶盐酸盐。通式 (II) 或 (IIA) 的化合物的用量为 0.05-10 份/100 份含氟聚合物,较好是 0.5-5 份/100 份含氟聚合物,以使含腈的含氟聚合物固化。

[0079] 前述通式 (II) 或 (IIA) 的化合物宜与亚胺化物 (imidate) 混合,所述亚胺化物包括具有通式 $R^aC(OR^b) = NH$ 的那些,以及它们的盐,式中, R^a 和 R^b 独立地表示取代或未取代的 C_1-C_{20} (较好是 C_1-C_{10} , 更好是 C_1-C_7) 烷基、芳基、芳烷基、链烯基、环烷基或环烯基。“取代的”是指被不影响所需产物的取代基所取代。适宜的取代基的例子包括卤素 (例如,氯、氟、溴、碘)、氰基、烷氧基和羧基。另外,一个或多个碳原子可被杂原子如氧或氮所取代。亚胺化物可按 Zh. Obs. Khimii (第 36 卷 (5), 第 862-71 页 (1966), CA 65 12206c) 和 J. Org. Chem. (第 30 卷, 第 3724 页 (1965)) 中所述来制备,上述文献在本文中引用作为参考。用于 R^a 和 R^b 的有用的基团的例子包括氟烷基、全氟烷基和全氟聚醚基团 (例如,如 US5, 266, 650 中所描述的)。另外,在化合物中可包括一个以上的亚胺化物基团。有用的亚胺化物的例子包括,例如 $CF_3O(CF_2)_mOCF(CF_3)C(NH)OCH_3$ (式中, m 为 1-4 的整数) 和 $C_3F_7(O(CF_3)CF_2)_nOCF(CF_3)C(NH)OCH_3$ (式中, n 为 0-3)。

[0080] 在另一个实施方式中,为了固化含氟聚合物中的腈基,可使用具有以下通式的化合物作为固化剂:



[0082] 式中, R^d 表示具有 1-20 个碳原子的烷基或链烯基、具有 3-20 个碳原子的环烷基、环烯基、或者具有 6-20 个碳原子的芳基或烷芳基, R^d 可以部分或全部氟化,和 / 或 R^d 可以被取代,例如该基团中的一个或多个氢原子被 Cl 、 Br 或 I 所取代。另外, R^d 可包括一个或多个杂原子,如 O 、 P 、 S 或 N 。全氟化的基团 R^d 的例子包括具有通式 C_nF_{2n+1} 的全氟烷基 (式中, n 为 1-20)、具有通式 C_mF_{2m-1} 的全氟环烷基 (式中, m 为 3-20)、 C_6-C_{20} 全氟芳基和 C_2-C_{20} 全氟链烯基。

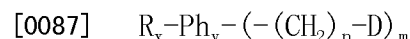
[0083] A 是酸阴离子或酸衍生物阴离子,例如, A 可以是 COO^- 、 SO_3^- 、 SO_2^- 、 S^- 、 SO_2NH^- 、 PO_3^- 、 $CH_2OPO_3^-$ 、 $(CH_2O)_2PO_2^-$ 、 $C_6H_4O^-$ 、 OSO_3^- 、 O^- (当 R^d 是芳基或烷芳基时)、 $SO_2\overset{|}{N}R'$ 、 $SO_2\overset{|}{N}SO_2R'$ 和 $SO_2\overset{|}{C}R\overset{|}{S}O_2R'$, 较好的是 COO^- 、 O^- 、 $C_6H_4O^-$ 、 SO_3^- 、 OSO_3^- 或 $SO_2\overset{|}{N}R'$, 最好是 COO^- 、 O^- 、 SO_3^- 和 OSO_3^- ; R' 可具有下述 R^c 的含义中的一种,或者可以是上述 R^d 所列的全氟化基团, R 可具有下述 R^c 的含义中的一种,对 R' 的具体选择可以与 R^d 相同或不同,并且一个或多个 A 基团可以连接在 R^d 上。

[0084] Q 是磷 (P)、硫 (S)、氮 (N)、砷 (As) 或锑 (Sb), k 是 Q 的化合价。

[0085] 各个 R^c 独立地为氢或者取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、芳基、芳烷基或链烯基。本文中使用的“取代的”是指被不影响所需产物的取代基所取代。适宜的取代基的例子包括卤素 (例如, Cl 、 F 、 Br 、 I)、氰基、 OR^e 和 $COOR^e$ 基团,式中, R^e 是选自氢或者碱金属或碱土金属

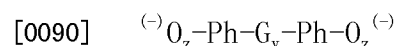
(优选 H、K、Na 和 NH_4)、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、芳基、芳烷基、链烯基、以及它们的氟化的或全氟化的类似物的基团。另外,任一对所述 R^e 基团可以相互连接,并与 Q 原子连接形成杂环。

[0086] 上述通式 (III) 中的阴离子 R^dA 的例子包括 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{O}$ (式中, n 为 2-100, 较好是 2-20, 更好是 2-10)。其它的阴离子包括具有以下通式的阴离子:



[0088] 式中, Ph 是苯基, 各个 R_x 是具有 1-10 个碳原子的相同或不不同的链烯基或烷基, 它们可以是取代的或未取代的, x 为 0-5, y 为 0 或 1, n 为 0-10, m 为 1-5, D 选自 COO 、 OSO_3 、 SO_3 和 0 (当 y 为 1 时), 条件是 x 与 m 之和为 6 或小于 6。有用的阴离子的例子包括 Ph-COO 、 Ph-O 、 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-O-SO}_3$ (当 p 为 1-10 时)、以及通式为 R-COO 的羧酸根 (式中, R 为具有 1-10 个碳原子的链烯基、烷基, 例如乙酸根或丙酸根, 或者具有 6-20 个碳原子的芳基)。多羧酸根、多硫酸根和多磺酸根也是有用的, 例如, $^{(-)}\text{OOC-(CH}_2\text{)}_p\text{-COO}^{(-)}$ 、 $^{(-)}\text{OOC-(CF}_2\text{)}_p\text{-COO}^{(-)}$ (式中, p 为 0-10)、以及 $\text{Ph-((CH}_2\text{)}_p\text{-COO}^{(-)})_q$ (式中, p 和 q 独立地为 1-4)。优选的一种二官能羧酸是草酸。另外, 两种或多种上述化合物的混合物也可用于通式 (III) 中的 R^dA 。

[0089] 有代表性的芳香多氧化合物包括二、三和四氧苯、萘、蒽、以及具有以下通式的双酚:



[0091] 式中, G 是一根键或者具有 1-13 个碳原子的脂族、环脂族或芳香基团, 或者硫基、氧基、羰基、亚磺酰基或磺酰基, G 和 / 或 Ph 任选地被至少一个氯原子或氟原子取代, y 为 0 或 1, z 为 1 或 2, 并且该多氧化合物的任一芳香环任选地被氯原子、氟原子或溴原子、或者羧基或酰基 (例如, $-\text{COR}$, 式中 R 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、芳基或环烷基)、或者烷基 (例如具有 1-8 个碳原子的烷基) 中的至少一个所取代。在上述双酚通式中, 氧基可以连接在任一环中的任意位置 (除了一位以外)。也可以使用两种或多种上述化合物的混合物。优选的一类物质包括双酚, 如具有以下通式的那些: $^{(-)}\text{O-Ph-C(CX}_3\text{)}_2\text{-Ph-O}^{(-)}$, 式中 X 为 H、Cl 或 F (例如双酚 AF)。当使用多官能酸时, 可以使用单、双和多配合物。

[0092] 如本领域中已知的, 有机鎓是 Lewis 碱 (例如, 膦、胺和硫化物) 的共轭酸, 可通过使所述 Lewis 碱与适宜的烷基化剂 (例如烷基卤或酰基卤) 反应, 从而导致 Lewis 碱的给电子原子的化合价增大并使有机鎓化合物上产生正电荷来形成。优选的用于通式 (III) 化合物的有机鎓化合物含有至少一个杂原子, 即非碳原子, 如 P、S、N, 连接在有机基团上。

[0093] 特别有用的一类季有机鎓化合物大致包括相对正离子和相对负离子, 其中, 磷、硫或氮通常包含所述正离子的中心原子, 所述负离子是可部分氟化 (即至少一个氢原子被氟取代) 的烷基或环烷基酸阴离子, 条件是保留至少一个非氟原子。

[0094] 当 Q 是磷时, 适宜的前体化合物的例子包括四甲基磷、三丁基烯丙基磷、三丁基苄基磷、二丁基二苯基磷、四丁基磷、三丁基 (2-甲氧基) 丙基磷、三苯基苄基磷和四苯基磷。这些磷可以是氢氧化物、氯化物、溴化物、醇盐、酚盐等。优选四烷基磷氢氧化物和四烷基磷醇盐。

[0095] 另一类磷化合物包括选自氨基-磷、正磷 (例如, 三芳基正磷) 和含磷的亚铵 (iminium) 化合物的那些。可使用的氨基-磷化合物包括在现有技术文献, 例如美国专利 No. 4, 259, 463 (Moggi 等人) 中所述的那些。

[0096] 当 Q 是氮时, 优选的正离子具有通式 NR^{c}_4 或 HNR^{c}_3 , 式中 R^{c} 如上述。用作前体化合物的有代表性的季有机鎓包括: 苯基三甲基铵、四戊基铵、四丙基铵、四己基铵、四庚基铵、四甲基铵、四丁基铵、三丁基苄基铵、三丁基烯丙基铵、四苄基铵、四苯基铵、二苯基二乙基氨基铵、三苯基苄基铵、8-苄基-1,8-重氮二环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓(undecenium)、苄基三(二甲基氨基)鎓和二(苄基二苯基鎓)亚铵。这些铵可以是氢氧化物、氯化物、溴化物、醇盐、酚盐等。在这些正离子中, 优选四丁基铵和四苯基铵。

[0097] 当 Q 为 As 或 Sb 时, 优选的正离子包括四苯基氯化砷和四苯基氯化锑。总的来说, 对通式 (III) 表示的成分的正离子而言, 更优选四烷基磷化合物。还可以使用有机鎓化合物的混合物。

[0098] 上述前体通常是市售的(例如, 购自 WI 州 Milwaukee 的 Aldrich Chemicals 公司)或者可由现有技术中所述的方法制得。用来制备通式 (III) 的成分的烃的酸或盐通常具有以下通式: $\text{R}^{\text{d}}\text{COOM}$ 、 $\text{R}^{\text{d}}\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{R}^{\text{d}}\text{OSO}_3\text{M}$ 或 $\text{R}^{\text{d}}\text{OM}$ 。在这些通式中, R^{d} 如上述具有通式 (III), M 是氢、碱金属或碱土金属。有代表性的物质是上述羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐和酚盐。另外, 也可以使用两种或多种通式 (III) 的化合物的混合物, 包括两种或多种 $\text{R}^{\text{d}}\text{A}$ 基团和 / 或两种或多种 $\text{QR}^{\text{c}}_{\text{k}}$ 基团的混合物。

[0099] 包含通式 (III) 的化合物的组合物可通过任何适宜的方法来制备。例如, 通式 (III) 的活性配合物的两种成分可分别以酸或盐, 例如 $\text{R}^{\text{d}}\text{AX}$ (式中, X 选自氢、碱金属或碱土金属, 其中优选 H、K、Na 和 NH_4) 和 $\text{QR}^{\text{c}}_{\text{k}}\text{Z}$ (式中, Z 选自阴离子, 可以是有机或无机的, 较好是 Cl 、 Br 、 OH 、 OR^3 或 SO_4) 加入。上述两种成分可分别或者以混合物加入含氟弹性体胶中。在该方法中, 所述活性配合物在加工、加热及固化过程中原位形成。为了避免污染及混入金属盐(这对清洁用途(例如, 半导体)而言尤其重要), 所述配合物应在加到可固化的含氟弹性体组合物中之前制备, 并且应在将所述活性配合物加入可固化的含氟弹性体组合物之前将所得的盐 XZ 过滤或洗涤。也可以使用本领域中已知的其它适宜的方法来制备通式 (III) 的化合物。例如, 可在沉淀及滤出所得的盐 XZ 之前将通式 (III) 的催化剂组合物的两种成分溶解在适宜的溶剂(例如, 醇)中。盐的形成可通过使作为鎓氢氧化物或鎓醇盐的鎓成分与所述催化剂组合物的酸成分反应(例如, 使 Bu_4NOH 与 RCOOH 反应)来避免。当所述活性配合物溶解在溶剂中或者是干的化合物时, 可将其加入所述可固化的含氟弹性体组合物中。过量的 $\text{QR}^{\text{c}}_{\text{k}}$ 物质(例如, 四烷基氯化鎓)或游离酸(例如, $\text{R}^{\text{d}}\text{AH}$)不会对聚合物的性能造成有害的影响。

[0100] 通式 (III) 的化合物的用量可以是 0.1-10 份/100 份含氟聚合物, 较好是 0.5-5 份/100 份含氟聚合物, 以使所述含氟聚合物固化为具有所需物理和机械性能的含氟弹性体。

[0101] 通式 (III) 的化合物宜与具有通式 $\text{R}^2\text{-OH}$ 的任选的醇结合使用, 式中, R^2 是具有 1-20 个碳原子, 更好是 6-12 个碳原子的烷基。 R^2 可以是部分氟化的, 例如 $\text{R}_{\text{f}}\text{-CH}_2\text{-OH}$ 或 $\text{R}_{\text{f}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, 式中, R_{f} 是全氟化烃基, 如全氟化烷基。虽然不需要添加醇, 但是添加醇有助于改变所述可固化的含氟弹性体组合物的粘度和固化特性。所述醇通常应选择与整个组合物相容。在研磨操作中, 所述醇还应仍然在含氟聚合物与通式 (III) 的化合物的混合物中, 然后在后固化操作过程中, 在后续的加工中于更高的温度下蒸发。现有的优选的醇的例子包括辛醇和癸醇。在固化剂体系中使用有效量的醇。这一用量由若干因素(包括醇与通式 (III) 的化合物的所需的比例、选用的具体的醇、以及研磨温度)来确定。例如, 低沸点醇所

需的比例越高,并且研磨温度越高,将导致研磨过程中醇的用量越高。所选用的组合物的具体含量通常是由常规实验确定。通常,这一含量为 0.01-10(更好是 0.5-5)重量份/100重量份含氟聚合物。

[0102] 为了有效地固化含腈基的含氟聚合物,还可使用其它化合物,包括氨基酚(US 5,677,389)、氨盐(US 5,565,512)、氨基啉星(amidoxine)(US 5,668,221)、以及其它产生氨的组合物(PCT 00/09603)或亚胺化物。

[0103] 还可以使用一种或多种过氧化物固化剂使包含具有含腈的固化部位的成分的含氟聚合物固化。为这一目的的适宜的过氧化物固化剂包括上文列出的那些。本领域技术人员也会明白,所述可固化的含氟弹性体可包括具有固化部位的成分的混合物,如含腈的固化部位和包含能参与过氧化物固化反应的卤素的固化部位的混合物。在后一种情况下,通常使用一种或多种适于使腈成分与过氧化物固化的化合物的混合物。

[0104] 通常包括在基于有机过氧化物和/或具有含腈的固化部位的成分的固化组合物中的另一种成分是由多不饱和的化合物组成的活性助剂,它能与过氧化物配合来提供有用的固化。这些活性助剂的添加量为 0.1-10 份/100 份含氟聚合物,较好是 2-5 份/100 份含氟聚合物。有用的活性助剂的例子包括:氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、异氰脲酸三(甲基烯丙基)酯、三(二烯丙基胺)-仲三嗪、亚磷酸三烯丙酯、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、六烯丙基磷酰胺、N,N,N',N'-四烷基四邻苯二酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺、异氰脲酸三乙烯基酯、2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷、N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰脲酸酯。其它有用的活性助剂包括公开在 EPA0661304A1、EPA 0784064A1 和 EPA 0769521A1 中的二烯烃。

[0105] 所述可固化的含氟弹性体还可含有添加剂,如炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料,并且可将通常在含氟聚合物的配混中使用的加工助剂加入本发明的组合物中,只要它们具有用于所需的应用条件的适宜的稳定性。较佳地,可加入有机填料,如含氟聚合物颗粒。例如,可加入由 TFE 和全氟乙烷基醚(如全氟(正丙基乙烷基醚)(PPVE))共聚得到的全氟烷氧基共聚物(PFA),或者可加入由 TFE 和 HFP 共聚得到的氟化的乙烯/丙烯共聚物(FEP)。

[0106] 所述可固化的含氟弹性体组合物可通过在常规的橡胶加工设备中混合含氟聚合物、固化组合物和其它添加剂来制备。该设备包括开炼机、密炼机(如 Banbury 密炼机)和混炼挤出机。

[0107] 通过使用已知的模压工艺,并对所述含氟弹性体组合物加热加压使其固化,将所述可固化的含氟弹性体组合物方便地加工成为含氟弹性体制品,例如垫圈或密封件。随后,可对所述制品进行后固化操作处理,如现有技术中已知的那样。发现本发明得到的含氟弹性体适用于半导体工业,特别适用于晶片和芯片制造设备的密封件。具体地说,所得的含氟弹性体中残留的金属离子的含量非常低。通常,金属离子的总量小于 10,000ppb(十亿分之一),较好是不超过 7,000ppb。同时,还发现当全氟辛酸铵用作含氟弹性体制备中的氟化乳化剂时,其在含氟聚合物中的残留物会在含氟弹性体的固化过程中充分地分解,从而不会对用于晶片制造的含氟弹性体的适用性造成不利的影响。

[0108] 将参照以下实施例进一步说明本发明,但是本发明不限于这些实施例。除非另有

说明,所有的份都是重量份。

[0109] 实施例

[0110] 测试方法:

[0111] IR 吸光率之比的确定

[0112] 为了确定羰基端基的量,作出所述含氟聚合物的傅里叶变换红外光谱,并由该光谱计算峰面积 ($1840-1620\text{cm}^{-1}$) 与峰面积 ($2740-2220\text{cm}^{-1}$) 的吸光率之比。

[0113] 门尼粘度

[0114] 根据 ASTM D 1646 测量门尼粘度值。

[0115] 熔体流动指数

[0116] 根据 DIN 53735、ISO 12086 或 ASTM D-1238,在承载重量为 5.0kg、温度为 372°C 的条件下测量熔体流动指数 (MFI)。这里所述的 MFI 用标准化的挤出模头 (直径为 2.1mm, 长度为 8.0mm) 来得到。

[0117] 粒度测定

[0118] 根据 ISO/DIS 13321,通过用 Malvern Zetazizer 1000 HSA 的动态光散射来进行胶乳粒度的测定。在测量之前,用 0.001mol/L 的 KCl 溶液稀释由聚合得到的聚合物胶乳,在所有情况下测量温度都是 20°C 。

[0119] 实施例 1

[0120] 向 40 升的釜中装入 25L 水、430g 30% 的全氟辛酸铵溶液 (FX 1006, 3M 公司)、50g 全氟丁基亚磺酸铵 (17% 在水中) 和 40g $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ (NVE; 在 120g 具有 FX 1006 的水中,使用 Ultra-turrax 和微流化剂进行预乳化;平均粒度约为 250nm)。向该不含氧的釜中进一步装入 520g TFE 和 1504g PMVE。在 60°C 、12 巴的压力下,加入 40g 过硫酸铵 (APS) 来引发聚合。在 7.1 小时内,连续加入 6.0kg TFE、5.0kg PMVE 和 0.45kg 预乳化的 NVE。所得的胶乳的固含量为 31%,粒度为 65nm, pH 为 2.8;该凝结的聚合物的组成为: 32.2mol% 的 PMVE, 1.3mol% 的 NVE 和 66.5mol% 的 TFE;测得 IR 吸光率之比为 0.07;门尼粘度 $10+1$ (121°C) 为 50。

[0121] 通过在强烈搅拌的条件下将所述混合物加入 0.6% 的 MgCl_2 溶液中,以 80/20 的重量比将所述含氟聚合物分散体与 PFA 水分散体 (固含量为 24 重量%, TFE 为 96 重量%, PPVE 为 4 重量%, M_p 为 309°C ; MFI (5kg/ 372°C) 为 2g/10 分钟) 共凝结。用热水洗涤该凝结的混合物 6 次,然后在 110°C 干燥 16 小时。

[0122] 比较例 1

[0123] 向 150 升的釜中装入 105L 水、1740g 30% 的全氟辛酸铵溶液 (FX 1006, 3M 公司) 和 90g 预乳化的 NVE。向该不含氧的釜中进一步装入 1240g TFE 和 3600g PMVE。在 73°C 、10 巴的压力下,加入 260g APS 来引发聚合。在 5.5 小时内,加入 24.0kg TFE、20.1kg PMVE 和 1.78kg 预乳化的 NVE。所得的胶乳的固含量为 30%,粒度为 70nm, pH 为 2.5;聚合物的组成为: 1.3mol% 的 NVE, 32.5mol% 的 PMVE 和 66.2mol% 的 TFE。门尼粘度为 55, IR 吸光率之比为 0.25。

[0124] 按实施例 1 的方法制备 80 : 20 的 PFA 混合物,并按实施例 1 所述进行凝结和洗涤。

[0125] 实施例 2

[0126] 向 40 升不含氧的釜中加入 35L 水、500g 30%的全氟辛酸铵溶液 (FX 1006, 3M 公司)、52g 全氟丁基亚磺酸铵、350g TFE、1150g PMVE 和 10g 三氟溴乙烯 (BTFE)。在 71℃、14 巴的压力下,通过在 30 分钟内添加 85g APS 来引发聚合。在 4.9 小时内,加入 15.7kg 单体,该单体组成为 TFE (50.8%)、PMVE (48.4%) 和 BTFE (0.79%)。所得的胶乳的固含量为 31%。该分离的聚合物的门尼粘度 10+1 (121℃) 为 65, IR 吸光率之比为 0.048。

[0127] 通过在强烈搅拌的条件下将胶乳加入 40 升 0.6%的 $MgCl_2$ 溶液中来使所述胶乳凝结。用热水洗涤该凝结的物质 6 次,然后在 120℃干燥 16 小时。

[0128] 该热解的物质的金属含量示于表 1。

[0129] 金属离子分析

[0130] 在 550℃热解实施例 1-2 和比较例 1 得到的聚合物,将残留物进行 ICP-MS 分析。得到以下结果。

[0131] 表 1

[0132]

金属离子	比较例 1	实施例 1	实施例 2
铝 (Al)	320	70	43
钡 (Ba)	17	6	8
铍 (Be)	0	0	0
铋 (Bi)	0	0	0
镉 (Cd)	5	0	0
钙 (Ca)	1300	240	320
铯 (Cs)	0	0	0
铬 (Cr)	60	14	12
钴 (Co)	15	0	4
铜 (Cu)	26	13	35
镓 (Ga)	0	0	0
铟 (In)	0	0	0
铁 (Fe)	230	70	50
铅 (Pb)	470	210	100
锂 (Li)	3	0	14

镁 (Mg)	46000	1200	2300
锰 (Mn)	6.1	3	70
钼 (Mo)	0	0	0
镍 (Ni)	17	17	13
钾 (K)	380	170	830
铷 (Rb)	0	0	6
银 (Ag)	0	0	0
钠 (Na)	480	200	240
锶 (Sr)	1.8	0	19
钍 (Th)	0	0	0
锡 (Sn)	72	0	60
钛 (Ti)	0	0	0
钒 (V)	0	0	0
锌 (Zn)	120	60	17
锆 (Zr)	16	0	0
总量	49538.9	2274	4143