



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 25 571 T2 2004.08.05

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 906 368 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 25 571.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US97/09469

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 928 776.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/047683

(86) PCT-Anmeldetag: 04.06.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 18.12.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.04.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 15.10.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 05.08.2004

(51) Int Cl.⁷: C08L 23/08

C08L 27/18, C08L 27/12

(30) Unionspriorität:

660998 10.06.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, LI, NL, PT,
SE

(73) Patentinhaber:

Tyco Electronics Corp., Middletown, Pa., US

(72) Erfinder:

KADUK, Brian, Mountain View, US; DAWES, Keith,
San Mateo, US; SINGH, Awtar, Milpitas, US; TIAN,
Jing, San Carlos, US

(74) Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München

(54) Bezeichnung: VERTRÄGLICHE FLUORPLASTIK-MISCHUNGEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kompatibilisiertes Gemisch aus Fluorkunststoffen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Das Vermischen von zwei oder mehr Polymeren ist üblich, wobei es das Ziel ist, eine Zusammensetzung herzustellen, die im Vergleich mit den einzelnen Polymeren verbesserte mechanische, rheologische und/oder abbauende Eigenschaften hat. Es kann eine wirksame Möglichkeit sein, eine Zusammensetzung an den Kundenbedarf anzupassen, wobei Eigenschaften vorgesehen werden, die in einem einzelnen bekannten Polymer möglicherweise nicht vorhanden sind oder die die zeitaufwendige und teure Entwicklung eines neuen Polymers erforderlich machen würden.

[0003] Eine praktisch unbegrenzte Zahl von Polymerge mischen ist theoretisch möglich; nicht alle Polymerge mische resultieren jedoch in Zusammensetzungen mit erwünschten Eigenschaften. Wenn die einzelnen Polymeren inkomp atibel sind, hat das resultierende Gemisch häufig schlechtere Eigenschaften. Dies gilt insbesondere für Gemische, die Fluorpolymere aufweisen. Normalerweise ist Inkomp atibilität die Regel und Kompatibilität die Ausnahme. Eine strenge und technisch präzise Definition eines kompatiblen Gemischs ist ein Gemisch, in dem die Bestandteile imstande sind, mindestens in der amorphen Phase, wenn nicht sogar in der kristallinen Phase, ein Einphasengemisch zu bilden. In der Praxis wird ein kompatibles Gemisch jedoch häufig als ein Gemisch definiert, das nützliche Eigenschaften zeigt. In der vorliegenden Anmeldung gilt diese letztere Definition von Kompatibilität angewandt.

[0004] Mischbarkeit (Kompatibilität) in Gemischen aus zwei verschiedenen Polymeren ist im allgemeinen auf Fälle begrenzt, die amorphe Polymere aufweisen, und selbst solche Fälle sind selten. Wenn Gemische aus zwei verschiedenen halbkristallinen Polymeren betroffen sind, sind Fälle der Mischbarkeit noch seltener. Kompatibilisierer, die gewöhnlich Block- oder Ppropfcopolymere sind, die mit den Hauptpolymerkomponenten der miteinander vermischten zwei Polymere gemeinsame Segmente haben, können dazu verwendet werden, die Aussichten, ein kompatibles Gemisch zu erhalten, zu verbessern. Aber selbst die Verwendung eines Kompatibilisierers gewährleistet nicht den Erfolg, und die meisten Beispiele einer erfolgreichen Verwendung von Kompatibilisierern umfassen Polyolefingemische. Uns sind keine kompatibilisierten Gemische bekannt, die zwei Fluorkunststoffe umfassen.

[0005] Fluorkunststoffe sind einmalig unter Polymeren und bieten Gebrauchseigenschaften, die mit den meisten anderen Polymeren nicht erhältlich sind. Handelsübliche Fluorpolymere weisen auf: Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxyharz (PFA), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymer (ECTFE), Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polyvinylfluorid (PVF). Einige Fluorkunststoffe wie etwa PTFE sind vollständig fluoriert, wogegen andere wie etwa ETFE oder PVDF nur teilweise fluoriert sind. Typischerweise sind Fluorkunststoffe durch hohe Schmelzpunkte und niedrige Glasübergangstemperaturen gekennzeichnet, was ihre vorteilhafte Verwendung über einen weiten Temperaturbereich wie etwa von gut unter 0°C bis +260°C ermöglicht. Andere erwünschte Eigenschaften von Fluorkunststoffen umfassen ihre ausgezeichnete Lösungsmittelbeständigkeit, ihre ausgezeichneten elektrischen Isoliereigenschaften, ihren niedrigen Reibungskoeffizienten, ihre niedrige Entflammbarkeit, ihre geringe Gasdurchlässigkeit und ihre hohe Reaktionsträgheit und Stabilität. Die Auswahl an handelsüblichen Fluorkunststoffen ist viel begrenzter als die von nicht fluorierten Polymeren, da die Optionen sowohl hinsichtlich der Wahl eines fluorierten Monomers als auch des Typs der Polymerisationschemie sehr viel begrenzter sind. Es ist also erwünscht, neue Gemische aus Fluorkunststoffen zu entwickeln, die verbesserte Eigenschaften haben.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Wir beschreiben hier unsere Entdeckung eines Gemischs aus zwei Fluorkunststoffen und einem thermoplastischen Fluorelastomer als Kompatibilisierer, wobei dieses Gemisch im Vergleich mit einem entsprechenden Gemisch ohne den Kompatibilisierer unerwartet verbesserte Biegsamkeit, Zugfestigkeit und/oder Dehnung hat. Die vorliegende Erfindung stellt also eine Zusammensetzung bereit, die folgendes aufweist:

- (a) einen ersten kristallinen Fluorkunststoff, der ein Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer ist, in einer Menge zwischen 20 und 70 Gew.-%;
- (b) einen zweiten kristallinen Fluorkunststoff, der ein Terpolymer von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid ist, in einer Menge zwischen 25 und 70 Gew.-%; und
- (c) ein thermoplastisches Fluorelastomer, das ein Blockcopolymer ist, das aufweist: mindestens ein elastomeres Segment, das Vinylidenfluorid-, Hexafluorpropylen- und Tetrafluorethylen-Wiederholungseinheiten

in einem Molverhältnis von 45–90 : 5–50 : 0–35 aufweist, und mindestens ein nichtelastomeres Segment, das Tetrafluorethylen- und Ethylen-Wiederholungseinheiten in einer Menge zwischen 5 und 25 Gew.-% aufweist;

wobei die Gewichtsprozentsätze auf das kombinierte Gewicht des ersten und des zweiten kristallinen Fluorkunststoffs und des thermoplastischen Fluorelastomers bezogen ist.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0007] Der erste kristalline Fluorkunststoff ist ein Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer in einer Menge zwischen 20 und 70, bevorzugt zwischen 30 und 70 Gew.-%. Im vorliegenden Zusammenhang bedeutet "Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer" ein kristallines thermoplastisches Polymer (d. h. einen Fluorkunststoff), das ein Copolymer aus Ethylen, Tetrafluorethylen und fakultativ einem dritten Monomer ist. Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer ist in der Technik auch als ETFE oder Poly(ethylentetrafluorethylen) bekannt, und im vorliegenden Zusammenhang kann das Akronym ETFE der Zweckmäßigkeit halber als Synonym verwendet werden. Das Molverhältnis von Ethylen zu Tetrafluorethylen kann ungefähr 35–60 : 65–40 betragen. Ein drittes Monomer kann in einer solchen Menge anwesend sein, daß das Molverhältnis von Ethylen zu Tetrafluorethylen zu dem dritten Monomer ungefähr 40–60 : 15–50 : 0–35 beträgt. Bevorzugt ist das dritte Monomer, falls es anwesend ist, in einer Menge von ungefähr 5 bis ungefähr 30 Mol-% anwesend. Das dritte Monomer kann beispielsweise Hexafluorpropylen, 3,3,3-Trifluorpropylen-1; 2-Trifluormethyl-3,3,3-trifluorpropylen-1; oder Perfluor(alkylvinylether) sein. Der Schmelzpunkt von ETFE variiert in Abhängigkeit von dem Molverhältnis von Ethylen und Tetrafluorethylen und der Anwesenheit oder Nichtanwesenheit eines dritten Monomers. Handelsübliche ETFE haben einen Schmelzpunkt zwischen 220 und 270°C. Bevorzugt hat das bei der Erfindung verwendete ETFE eine Kristallinität in der Größenordnung von 50%.

[0008] ETFE, das zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet ist, ist von einer Reihe von Lieferanten einschließlich DuPont unter dem Handelsnamen Tefzel (beispielsweise Gütebezeichnungen 200, 280, 2055, 2127, 2181 und 2129) und von Daikin Industries unter dem Handelsnamen Neoflon (beispielsweise Gütebezeichnungen 541, 610 und 620) erhältlich.

[0009] Der zweite kristalline Fluorkunststoff ist ein Terpolymer von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid und wird in einer Menge zwischen 25 und 70, bevorzugt 35 und 65 Gew.-% verwendet. Er hat eine erhebliche Kristallinität, die mit den Tetrafluorethylen-Wiederholungseinheiten zusammenhängt.

[0010] Ein geeigneter zweiter kristalliner Fluorkunststoff ist unter dem Handelsnamen THV (beispielsweise Gütebezeichnungen THV 200, THV 400 und THV 500, insbesondere die erstere) von Minnesota Mining and Mfg im Handel erhältlich. Das Monomerverhältnis beeinflußt die mechanischen Eigenschaften und die Schmelztemperatur. Das Terpolymer THV 200 hat eine maximale Schmelztemperatur (T_m) von 119°C, einen Kristallinitätswert von ungefähr 26% und eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 5°C. Das Terpolymer THV 500 hat eine T_m von 165°C, einen Kristallinitätswert von ungefähr 29% und eine T_g von 26°C.

[0011] Im allgemeinen führt eine Erhöhung des Tetrafluorethylens in dem Monomergemisch zu einem Anstieg von T_m und T_g .

[0012] Das thermoplastische Fluorelastomer, das als ein Kompatibilisierer zwischen dem ersten und dem zweiten kristallinen Fluorkunststoff wirkt, hat elastomere (weiche) und nichtelastomere (harte) Segmente (oder Blöcke). Das elastomere Segment weist Vinylidenfluorid-, Hexafluorpropylen- bzw. Tetrafluorethylen-Wiederholungseinheiten in einem Molverhältnis von 45–90 : 5–50 : 0–35 auf. Das nichtelastomere Segment weist im wesentlichen alternierende Tetrafluorethylen- und Ethylen-Wiederholungseinheiten auf. Ein bevorzugtes Gewichtsverhältnis von elastomeren zu nichtelastomeren Segmenten liegt zwischen ungefähr 70–95 : 30–5. Das elastomere Segment hat bevorzugt ein Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 10.000.000. Das nichtelastomere Segment hat bevorzugt ein Molekulargewicht von ungefähr 1.000 bis ungefähr 1.000.000, stärker bevorzugt von ungefähr 5.000 bis ungefähr 500.000. Das thermoplastische Fluorelastomer ist in einer Menge zwischen 5 und 25, bevorzugt zwischen 5 und 12 Gew.-% anwesend.

[0013] Ein bevorzugtes thermoplastisches Fluorelastomer ist unter dem Handelsnamen Dael T-530 von Daikin (Japan) erhältlich.

[0014] Kompatibilisierte Gemische der vorliegenden Erfindung zeigen unerwartet verbesserte Eigenschaften in Form von erhöhter Biegsamkeit (gemessen nach dem Sekantenmodul (2%)), Zugfestigkeit und/oder Dehnung. Verbesserungen sind insbesondere hinsichtlich der Biegsamkeit feststellbar. Die Gemische der vorliegenden Erfindung können beispielsweise mittels Elektronenstrahlung oder Gammastrahlung vernetzt sein.

[0015] Ohne uns auf eine Theorie festzulegen, glauben wir, daß das Fluorelastomer als ein Kompatibilisierer wirksam ist, weil sein harter Ethylen-Tetrafluorethylen-Block mit dem ersten kristallinen Fluorkunststoff (einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer) kompatibel ist, während sein weicher Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Block mit dem zweiten kristallinen Fluorkunststoff (Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vi-

nylidenuorid-Terpolymer) kompatibel ist. Es ist also wahrscheinlich, daß das Fluorelastomer die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen des ersten und zweiten kristallinen Fluorkunststoffs senkt, wodurch die Grenzflächenhaftung und ein höherer Dispersionsgrad beim Vermischen gefördert werden.

[0016] Gemische der vorliegenden Erfindung können Additive enthalten, die gewöhnlich in Polymerformulierungen verwendet werden, wie etwa Strahlungsvernetzungs-Beschleuniger (oder Prorad), Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und Pigmente, und zwar in typischen Mengen.

[0017] Der Wirkungsgrad der Strahlungsvernetzung kann durch Hinzugeben einer wirksamen Menge eines Prorads in innigem Gemisch mit den polymeren Komponenten erhöht werden. Im allgemeinen ist ein Prorad eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenische Doppelbindungen hat, die als Allyl-, Methallyl-, Propargyl-, Acrylyl- oder Vinylgruppen anwesend sind. Beispiele geeigneter Prorad weisen auf: Triallylcyanurat (TAC), Triallylisocyanurat (TAIC), Triallyltrimellitat, Triallyltrimesat, Tetraallylpyromellitat, den Diallylester von 1,1,3-Trimethyl-5-carboxy-3-(*p*-carboxyphenyl)indan, Diallyladipat, Diallylphtalat (DAP), Diallylisophthalat, Diallyltetraphthalat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTM), Pentaerythritoltrimethacrylat, Glycerinpropoxytrimethacrylat, flüssiges Poly(1,2-Butadiene), Tri-(2-acryloxyethyl)isocyanurat und Tri-(2-Methacryloxyethyl)isocyanurat und dergleichen und Kombinationen davon. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind TAIC, TAC und TMPTM. Weitere Vernetzungsmittel, die verwendet werden können, sind beschrieben in den US-Patenten 3 763 222, 3 840 619, 3 894 118, 3 911 192, 3 970 770, 3 985 716, 3 995 091, 4 031 167, 4 155 823 und 4 353 961. Gemische von Vernetzungs-Beschleunigern können verwendet werden. Bevorzugt wird der Strahlungsvernetzungs-Beschleuniger in einer Menge zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, verwendet.

[0018] Eine wirksame Menge eines Antioxidans (das eine einzelne Verbindung oder eine Kombination aus zwei oder mehr Verbindungen sein kann) kann hinzugegeben werden, um die Wärmebeständigkeit zu erhöhen, wobei eine innige Mischung oder ein inniges Gemisch mit den Polymeren gebildet wird. Geeignete Antioxidantien weisen auf: alkylierte Phenole, beispielsweise diejenigen, die im Handel erhältlich sind als Goodrite 3125™, Irganox B225™, Irganox 1010™ (Pentaerythrityltetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Irganox 1035™, Irganox 1076™ (Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Irganox 3114™ (1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate), Topanol CA™ (1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan), Irganox 1093™ und Vulkanox BKF™; organisches Phosphit oder Phosphate, beispielsweise Dilaurylphosphit und Mark 1178™; Alkyldienpolyphenole, beispielsweise Ethanol 330™ (1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitylen); thio-bis-alkylierte Phenole, beispielsweise Santonox R™ (4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tert-butylphenol) und polymerisierte Derivate davon; Dilaurylthiodipropionat, beispielsweise Carstab DLTD™; Dimyristylthiodipropionat, beispielsweise Carstab DMTDP; Distearylthiodipropionat (DSTDTP), beispielsweise Cyanox STDP; Amine, beispielsweise Wingstay 29 und dergleichen. Kombinationen von Antioxidantien können verwendet werden. Bevorzugt wird das Antioxidans in einer Menge zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 0,2 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, verwendet. Andere Additive, die hinzugegeben werden können, weisen auf: UV-Stabilisatoren wie etwa [2,2'-Thio-bis(4-*t*-octylphenolat)]*n*-butylaminnickel, Cyasorb UV 1084, 3,5-Di-*t*-butyl-p-hydroxybenzoësäure, UV Chek AM-240, leitfähige Füllstoffe wie etwa Ruß zum Verleihen von elektrischer Leitfähigkeit, Zinkoxid als einen Säureakzeptor oder Radikalfänger; und Pigmente wie etwa Titandioxid und Ruß.

[0019] Zur Messung der Zugfestigkeit und Dehnung wurde im allgemeinen das Verfahren nach ASTM D638-94b angewandt, das wie folgt zusammengefaßt wird: Ein Instron Zugprüfgerät Modell 5567, das von Merlin/Series IX Software getrieben wurde, wurde mit einer Zugkraft-Meßdose von 102 kg (225 lb) eingerichtet. Die Distanz zwischen Backen war 50,8 mm (2 in). Die Querhauptgeschwindigkeit betrug 50,8 mm/min (2,0 in/min). Diese Einstellungen wurden unter Verwendung einer Windows-basierten Merlin Series IX Software vorgenommen. Der Dehnungsrückstellgrenzwert wurde auf 763 mm eingestellt. Testproben wurden von 0,51 bis 0,76 mm (0,020 bis 0,030 inch) dicken Tafeln mit einem hantelförmigen D-Werkzeug nach ASTM-Spezifikationen mit einer verringerten Querschnittsdimension von 3,18 mm (0,125 inch) geschnitten. Das Instron Prüfgerät wurde unter Nutzung der eingebauten Kalibrierfähigkeit kalibriert. Messungen wurden bei Umgebungs-temperatur (Raumtemperatur) (20 bis 25°C) vorgenommen. Jede Testprobe wurde vor der Analyse unter Verwendung eines Mikrometers hinsichtlich Breite und Dicke gemessen. Zwei Längenmarkierungen wurden an jeder Probe mit einem Abstand von 25,4 mm (1,0 inch), am verringerten Querschnitt zentriert, angebracht, um die Dehnung zu messen. Die Proben wurden bis zum Bruch mit einer Querhauptgeschwindigkeit von 50,8 mm/min (2 in/min) gedehnt. Die Dehnung zwischen den Längenmarkierungen wurde mit einem Videodehnungsmesser gemessen. Die Zugfestigkeit, Dehnung und der Sekantenmodul wurden sämtlich unter Verwendung der Merlin Software automatisch aufgezeichnet. "Dehnung" bedeutet die Bruchdehnung, die auch als Dehnung beim Reißsen bezeichnet wird. Gleichermaßen bedeutet "Zugfestigkeit" die Reißfestigkeit, die auch als Zerreißfestigkeit bezeichnet wird, und wird durch Division der Spannung beim Reißsen durch die ursprüngliche Querschnittsfläche berechnet. Der Sekantenmodul (2%) wurde wie folgt berechnet: Die Last bei 2% Belastung wurde bestimmt. Diese Last wurde durch die ursprüngliche Querschnittsfläche dividiert, um die Zug-

beanspruchung in Pascal (Pa) (Pfund/Qudaratinch) (psi) zu erhalten. Die Zugbeanspruchung wurde dann durch 0,02 mm/mm (0,02 inch/inch) dividiert, um den Sekantenmodul (2%) zu erhalten.

[0020] Die kompatibilisierten Gemische der vorliegenden Erfindung können in Produkten verwendet werden, in denen normalerweise Fluorkunststoffe verwendet werden, und sind besonders geeignet für Draht- und Kabelisolierung, wärmerückstellbare Gegenstände und andere Anwendungen, bei denen Fluorpolymere mit vorzüglicher Biegsamkeit, Dehnung und Zugfestigkeit erwünscht sind.

[0021] Die praktische Anwendung unserer Erfindung ergibt sich aus den nachstehenden Beispielen, die der Erläuterung und nicht der Einschränkung dienen.

Beispiele

[0022] Bei diesem Beispiel war der erste Fluorkunststoff Tefzel 2129 ETFRE von DuPont (T_m 230°C), der zweite Fluorkunststoff war THV 200 von 3M, und der Fluorelastomer-Kompatibilisierer war Daiel T-530 von Daikin. Es wurden verschiedene Mengen des Fluorelastomer-Kompatibilisierers und verschiedene Verhältnisse des ersten und zweiten Fluorkunststoffs verwendet.

[0023] Gemische wurden nach dem folgenden Verfahren hergestellt: Die einzelnen Polymere wurden gemeinsam mit dem noch zu beschreibenden Additivpaket in einem Brabender-Mischer für 9 bis 11 min bei 30 U/min und bei 275°C vermischt. Jede Probenzusammensetzung wurde zu 0,64 mm (25 mil) dicken Tafeln gepréßt. Vernetzte Proben wurden mit Elektronenstrahlung mit einer Gesamtdosis von 15 MR bestrahlt und bei 150°C für 1 h getempert. Für jedes Gemisch wurde eine Kontrolle hergestellt, in der das Verhältnis des ersten und zweiten Fluorkunststoffs im wesentlichen gleich wie in der Testprobe gehalten wurde, in der jedoch der Kompatibilisierer weggelassen wurde. Jedes Gemisch enthielt ungefähr 4,35 Gew.-Teile (ppw) (pro 95 Gew.-Teilen des Gemischs) eines Additivpaketes, das aus 0,10 ppw Antioxidans DSTDP, 0,25 ppw Antioxidans Irganox 1010, 0,5 ppw Zinkoxid Kadox 15 und 3,50 ppw Prorad TAIC bestand.

[0024] Die Tabellen IA und IB zeigen die Formulierung bzw. die mechanischen Eigenschaften (unvernetzt und vernetzt) von Zusammensetzungen, in denen die Menge des Kompatibilisierers auf ungefähr 5% gehalten wurde, während gleichzeitig das Verhältnis des ersten und zweiten Fluorkunststoffs veränderlich war. Tabelle IB enthält für Referenzzwecke auch die mechanischen Eigenschaften des ersten und zweiten Fluorkunststoffs allein. Jeder Datensatz ist mit einer entsprechenden Kontrolle gepaart, in der der Kompatibilisierer weggelassen ist, während gleichzeitig das Verhältnis des ersten und zweiten Fluorkunststoffs konstant gehalten wird.

**TABELLE I-A - ZUSAMMENSETZUNG VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2129/THV 200/DAIEL
UNGEFÄHR 5 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Tefzel 2129 (Gew.-%)^a	THV 200 (Gew.-%)^a	Daiel T-530 (Gew.-%)^a	Verh. 1./2. Fluor- kunststoff
1 (Kontrolle)	79,09	20,91	—	3,78
1 (Kontrolle)	74,96	19,81	5,23	3,78
2 (Kontrolle)	58,18	41,82	—	1,39
2	55,14	39,63	5,23	1,39
3 (Kontrolle)	20,91	79,09	—	0,26
3 (Kontrolle)	19,81	74,96	5,23	0,26
4 (Kontrolle)	50,01	49,99	—	1,00
4	50,86	43,91	5,23	1,15

^a Gew.-% bezogen auf das kombinierte Gewicht des 1. und 2. Fluorkunststoffs und des Kompatibilisierers

**TABELLE I-B - MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2129/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 5 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Unbestrahlt (Unvernetzt)			Bestrahlt (Vernetzt) ^a		
	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b
Tefzel 2129 ^c	456(66,160)	36,9(5,360)	400	538(77,990)	35,6(5,160)	160
THV 200 ^c	63,4(9,200)	23,3(3,380)	690	209(30,300)	26,1(3,780)	220
1 (Kontrolle)	352(51,080)	33,8(4,890)	410	476(68,990)	35,3(5,120)	210
1 (Kontrolle)	300(43,570)	34,1(4,940)	520	430(62,320)	32,5(4,710)	190
2 (Kontrolle)	248(35,920)	16,1(2,330)	310	363(52,690)	29,4(4,260)	220
2	183(26,490)	26,5(3,850)	440	270(39,200)	25,5(3,700)	200
3 (Kontrolle)	71,4(10,350)	10,1(1,460)	470	166(24,140)	20,3(2,950)	210
3 (Kontrolle)	63,9(9,270)	18,1(2,620)	480	180(26,090)	21,8(3,160)	190
4 (Kontrolle)	192(27,900)	11 (1,600)	220	317(45,960)	27,9(4,050)	210
4	216(31,360)	28,7(4,160)	440	281(40,720)	28,4(4,120)	200

^aMit 15 Mrad Elektronenstrahlung bestrahlt und dann bei 150°C für 1 h getempert

^bDie angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5 Messungen, wenn nichts anderes angegeben ist

^cMittelwerte von 2 Sätzen aus 5 Messungen

[0025] Die Daten für Zusammensetzungen, in denen die Menge des Kompatibilisierers bei ungefähr 10 Gew.-% gehalten wurde, während das Verhältnis des ersten und zweiten kristallinen Fluorkunststoffs geändert wurde, sind in den Tabellen II-A und II-B angegeben, die auf die gleiche Weise wie die vorstehenden Tabellen I-A und I-B aufgebaut sind.

**TABELLE II-A - ZUSAMMENSETZUNG VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2129/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 10 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Tefzel 2129 (Gew.-%)^a	THV 200 (Gew.-%)^a	Daiei T-530 (Gew.-%)^a	Verh. 1./2. Fluorkunststoff
1 (Kontrolle)	79,09	20,91	—	3,78
1 (Kontrolle)	70,82	18,72	10,45	3,78
2 (Kontrolle)	58,18	41,82	—	1,39
2	52,10	37,45	10,45	1,39
3 (Kontrolle)	20,91	79,09	—	0,26
3 (Kontrolle)	18,73	70,81	10,45	0,26
4 (Kontrolle)	50,01	49,99	—	1,00
4	45,64	43,91	10,45	1,03

^a Gew.-% bezogen auf das kombinierte Gewicht des 1. und 2. Fluorkunststoffs und des Kompatibilisierers

**TABELLE II-B - MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2129/THV 200/ DAIEL T-530
UNGEFÄHR 10 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Unbestrahlt (Unvernetzt)			Bestrahlt (Vernetzt) ^a		
	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b
Tefzel 2129 ^c	456(66,160)	36,9(5,360)	400	538(77,990)	35,6(5,160)	160
THV 200 ^c	63,4(9,200)	23,3(3,380)	690	209(30,300)	26,1(3,780)	220
1 (Kontrolle)	301(43,670)	28 (4,060)	390	461(66,920)	31,6(4,580)	190
1 (Kontrolle)	302(43,850)	34,5(5,000)	440	356(51,710)	30,2(4,380)	200
2 (Kontrolle)	219(31,710)	9,8(1,420)	110	386(56,060)	27,1(3,930)	190
2	149(21,580)	22,5(3,260)	440	246(33,640)	23,8(3,450)	180
3 (Kontrolle)	85,2(12,360)	11 (1,590)	510	191(27,670)	20,3(2,940)	190
3 (Kontrolle)	57,7(8,370)	19,6(2,850)	340	138(19,980)	23,4(3,400)	220
4 (Kontrolle)	192(27,900)	11 (1,600)	220	317(45,960)	27,9(4,050)	210
4	170(24,620)	27 (3,920)	430	246(33,650)	24,6(3,570)	190

^aMit 15 Mrad Elektronenstrahlung bestrahlt und dann bei 150°C für 1 h getempert

^bDie angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5 Messungen, wenn nichts anderes angegeben ist

^cMittelwert von 2 Sätzen aus 5 Messungen

[0026] Die Daten für Zusammensetzungen, in denen die Menge des Kompatibilisierers bei ungefähr 20 Gew.-% gehalten wurde, während das Verhältnis des ersten und zweiten kristallinen Fluorkunststoffs geändert wurde, sind in den Tabellen III-A und III-B angegeben, die auf die gleiche Weise wie die vorstehenden Tabellen aufgebaut sind.

**TABELLE III-A - ZUSAMMENSETZUNG VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2129/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 20 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Tefzel 2129 (Gew.-%) ^a	THV 200 (Gew.-%) ^a	Daiel T-530 (Gew.-%) ^a	Verh. 1./2. Fluorkunststoff
1 (Kontrolle)	79,09	20,91	—	3,78
1 (Kontrolle)	62,55	16,53	20,91	3,78
2 (Kontrolle)	58,18	41,82	—	1,39
2	46,02	33,06	20,91	1,39
3 (Kontrolle)	20,91	79,09	—	0,26
3 (Kontrolle)	16,51	62,5	20,91	0,26

^a Gew.-% bezogen auf das kombinierte Gewicht des 1. und 2. Fluorkunststoffs und des Kompatibilisierers

**TABELLE III-B - MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2129/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 20 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Unbestrahlt (Unvernetzt)			Bestrahlt (Vernetzt)		
	Sekantenmodul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestigkeit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b	Sekantenmodul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestigkeit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b
Tefzel 2129 ^c	456(66,160)	37 (5,360)	400	538(77,990)	35,6(5,160)	160
THV 200 ^c	63,4(9,200)	23,3(3,380)	690	209(30,300)	26,1(3,780)	220
1 (Kontrolle)	346(50,130)	28,4(4,120)	430	504(73,120)	33,5(4,860)	190
1 (Kontrolle)	171(24,870)	27,2(3,940)	480	306(44,380)	26,5(3,840)	190
2 (Kontrolle)	219(31,830)	17,4(2,530)	350	308(44,680)	24,9(3,610)	190
2	115(16,630)	23,7(3,440)	480	190(27,600)	24,8(3,600)	200
3 (Kontrolle)	108(15,660)	14,6(2,120)	540	171(24,800)	21,6(3,130)	200
3 (Kontrolle)	36,9(5,350)	19,8(2,870)	560	123(17,860)	21,4(3,110)	210

^aMit 15 Mrad Elektronenstrahlung bestrahlt und dann bei 150°C für 1 h getempert

^bDie angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5 Messungen, wenn nichts anderes angegeben ist

^cMittelwert von 2 Sätzen aus 5 Messungen

Beispiel 2

[0027] Bei diesem Beispiel war der erste Fluorkunststoff Neoflon EP620 ETFE von Daikin (T_m 225°C), der zweite Fluorkunststoff war THV 200, und der Fluorelastomer-Kompatibilisierer war Daiel T-530. Die Gemische wurden wie in Beispiel 1 hergestellt. Die Daten für den Fall, in dem die Menge an Kompatibilisierer ungefähr 5 Gew.-% war, sind in den Tabellen IV-AIIV-B angegeben, die auf die gleiche Weise wie die vorhergehenden Tabellen aufgebaut sind.

**TABELLE IV-A - ZUSAMMENSETZUNG VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: NEOFLON EP620/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 5 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Neoflon EP620 (Gew.-%) ^a	THV 200 (Gew.-%) ^a	Daiel T-530 (Gew.-%) ^a	Verh. 1./2. Fluorkunststoff
1 (Kontrolle)	79,09	20,91	—	3,78
1 (Kontrolle)	74,96	19,81	5,23	3,78
2 (Kontrolle)	58,18	41,82	—	1,39
2	55,14	39,63	5,23	1,39
3 (Kontrolle)	20,91	79,09	—	0,26
3 (Kontrolle)	19,81	74,96	5,23	0,26
4 (Kontrolle)	50,01	49,99	—	1,00
4	50,86	43,91	5,23	1,15

^a Gew.-% bezogen auf das kombinierte Gewicht des 1. und 2. Fluorkunststoffs und des Kompatibilisierers

**TABELLE IV-B - MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: NEOFLON EP620/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 5 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Unbestrahlit (Unvernetzt)			Bestrahlit (Vernetzt)		
	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b
Neoflon 620 ^c	333(48,310)	30,6(4,440)	380	608(88,150)	30,5(4,420)	130
THV 200 ^c	63,4(9,200)	22,6(3,280)	690	209(30,300)	26,1(3,780)	220
1 (Kontrolle)	296(43,000)	33 (4,780)	440	392(56,800)	28,6(4,150)	190
1 (Kontrolle)	233(33,800)	32,1(4,660)	440	378(54,890)	26,6(3,860)	180
2 (Kontrolle)	198(28,700)	20,1(2,916)	410	332(48,210)	26,3(3,810)	210
2	208(30,330)	27,7(4,020)	450	337(48,830)	26,5(3,850)	200
3 (Kontrolle)	88(12,760)	12,2(1,770)	520	205(29,770)	18,9(2,740)	190
3 (Kontrolle)	59,1(8,570)	19,5(2,830)	520	149(21,689)	22,9(3,320)	230
4 (Kontrolle)	173(25,100)	15,7(2,280)	400	315,8(45,800)	27,8(4,030)	200
4	161(23,320)	26 (3,770)	470	292,8(42,460)	26 (3,770)	190

^aMit 15 Mrad Elektronenstrahlung bestrahlit und dann bei 150°C für 1 h getempert

^bDie angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5 Messungen, wenn nichts anderes angegeben ist

^cMittelwert von 2 Sätzen aus Messungen

[0028] Daten für den Fall, in dem die Menge des Kompatibilisieren ungefähr 10 Gew.-% betrug, sind in den Tabellen V-A und V-B angegeben.

**TABELLE V-A - ZUSAMMENSETZUNG VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: NEOFLON EP620/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 10 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Neoflon EP620 (Gew.-%) ^a	THV 200 (Gew.-%) ^a	Daiel T-530 (Gew.-%) ^a	Verh. 1./2. Fluorkunststoff
1 (Kontrolle)	50,01	49,99	—	1,00
1	45,64	43,91	10,45	1,03

^a Gew.-% bezogen auf das kombinierte Gewicht des 1. und 2. Fluorkunststoffs und des Kompatibilisierers

**TABELLE V-B - MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: NEOFLON EP620/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 10 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Unbestrahlt (Unvernetzt)			Bestrahlt (Vernetzt)		
	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b
Neoflon 620 ^c	333(48,310)	30,6(4,440)	380	608(88,150)	30,5(4,420)	130
THV 200 ^c	63,4(9,200)	22,6(3,280)	690	209(30,300)	26,1(3,780)	220
1 (Kontrolle)	173(25,100)	15,7(2,280)	400	316(45,800)	27,8(4,030)	200
1 (Kontrolle)	121(17,550)	27,6(4,000)	540	229(33,240)	27,3(3,960)	210

^aMit 15 Mrad Elektronenstrahlung bestrahlt und dann bei 150°C für 1 h getempert

^bDie angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5 Messungen, wenn nichts anderes angegeben ist

^cMittelwert von 2 Sätzen aus 5 Messungen

Beispiel 3

[0029] Bei diesem Beispiel war der erste Fluorkunststoff Tefzel 2181 ETFE von DuPont (T_m 265°C), der zweite Fluorkunststoff war THV 200, und der Kompatibilisierer war Daiel T-530. Die Gemische wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das Brabender-Vermischen bei 300°C erfolgte. Die Daten sind in den Tabellen VI-A und VI-B angegeben, die wie vorstehend aufgebaut sind.

**TABELLE VI-A - ZUSAMMENSETZUNG VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2181/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 5 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	TEFZEL 2181 (Gew.-%) ^a	THV 200 (Gew.-%) ^b	Daiel T-530 (Gew.-%) ^c	Verh. 1./2. Fluorkunststoff
1 (Kontrolle)	79,09	20,91	—	3,78
1 (Kontrolle)	74,96	19,81	5,23	3,78
2 (Kontrolle)	58,18	41,82	—	1,39
2	55,14	39,63	5,23	1,39
3 (Kontrolle)	20,91	79,09	—	0,26
3 (Kontrolle)	19,81	74,96	5,23	0,26

^aGew.-% bezogen auf das kombinierte Gewicht des 1. und 2. Kunststoffs und des Kompatibilisierers

**TABELLE VI-B - MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON
KOMPATIBILISIERTEN GEMISCHEN: TEFZEL 2181/THV 200/DAIEL T-530
UNGEFÄHR 5 GEW.-% KOMPATIBILISIERER**

Experiment Nr.	Unbestrahlt (Unvernetzt)			Bestrahlt (Vernetzt)		
	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b	Sekanten- modul 2% (MPa) [psi] ^b	Zugfestig- keit (MPa) [psi] ^b	Dehnung (%) ^b
Tefzel 2181 ^c	669(97,060)	45,2(6,550)	350	815(118,250)	48,1(6,970)	140
THV 200 ^c	64,7(9,380)	23,9(3,470)	670	230(33,370)	26,1(3,780)	220
1 (Kontrolle)	540(78,250)	33,6(4,880)	330	606(87,930)	42,7(6,200)	190
1 (Kontrolle)	465(67,450)	35,9(5,210)	360	590(85,570)	37,8(5,480)	190
2 (Kontrolle) ^d	311(45,100)	11,2(1,630)	50	411(59,620)	27,8(4,040)	160
2	253(36,760)	22,5(3,260)	330	404(58,600)	32,3(4,690)	200
3 (Kontrolle)	133(19,230)	11,9(1,730)	480	280(40,680)	22,5(3,270)	180
3 (Kontrolle)	96,4(13,980)	20,1(2,920)	450	203(29,390)	24,1(3,490)	200

^aMit 15 Mrad Elektronenstrahlung bestrahlt und dann bei 150°C für 1 h getempert

^bDie angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5 Messungen, wenn nichts anderes angegeben ist

^cMittelwert von 2 Sätzen aus 5 Messungen

^dMittelwert von 2 Sätzen aus 5 Messungen

[0030] Aus den vorstehenden Ergebnissen ist ersichtlich, daß die kompatibilisierten Gemische der vorliegenden Erfindung (ob vernetzt oder unvernetzt) im allgemeinen eine Steigerung mindestens hinsichtlich einer von Biegsamkeit (d. h. verringelter Sekantenmodul (2%)), Zugfestigkeit und/oder Dehnung zeigen, und zwar ohne irgend eine kompensierende Verschlechterung der übrigen mechanischen Eigenschaften. Die Verbesserung ist hinsichtlich der Biegsamkeit besonders deutlich. In manchen Fällen werden Verbesserungen von zwei oder sogar allen drei Eigenschaften beobachtet.

[0031] Die vorstehende genaue Beschreibung der Erfindung weist Passagen auf, die sich hauptsächlich oder

ausschließlich mit bestimmten Teilen oder Aspekten der Erfindung befassen. Es versteht sich, daß dies der Klarheit und Zweckmäßigkeit dient, daß ein bestimmtes Merkmal in mehr als nur der Passage relevant sein kann, in der es offenbart ist, und daß die vorliegende Offenbarung sämtliche geeigneten Kombinationen von Information umfaßt, die in den verschiedenen Passagen vorgefunden werden. Die verschiedenen Passagen können sich zwar auf bestimmte Ausführungsformen der Erfindung beziehen; gleichermaßen versteht es sich jedoch, daß dann, wenn ein bestimmtes Merkmal im Zusammenhang mit einer bestimmten Ausführungsform offenbart ist, dieses Merkmal auch im geeigneten Ausmaß im Zusammenhang mit einer anderen Ausführungsform, in Kombination mit einem anderen Merkmal oder in der Erfindung im allgemeinen angewandt werden kann.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die ein Gemisch aus folgendem aufweist:
 - (a) einem ersten kristallinen Fluorkunststoff, der ein Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer ist, in einer Menge zwischen 20 und 70 Gew.-%;
 - (b) einem zweiten kristallinen Fluorkunststoff, der ein Terpolymer von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid ist, in einer Menge zwischen 25 und 70 Gew.-%; und
 - (c) einem thermoplastischen Fluorelastomer, das ein Blockcopolymer ist, das aufweist: mindestens ein elastomeres Segment, das Vinylidenfluorid-, Hexafluorpropylen- und Tetrafluorethylen-Wiederholungseinheiten in einem Molverhältnis von 45–90 : 5–50 : 0–35 aufweist, und mindestens ein nichtelastomeres Segment, das Tetrafluorethylen- und Ethylen-Wiederholungseinheiten in einer Menge zwischen 5 und 25 Gew.-% aufweist; wobei die Gewichtsprozentsätze auf das kombinierte Gewicht des ersten und des zweiten kristallinen Fluorkunststoffs und des thermoplastischen Fluorelastomers bezogen sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der erste kristalline Fluorkunststoff in einer Menge zwischen 30 und 70 Gew.-% anwesend ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der zweite kristalline Fluorkunststoff in einer Menge zwischen 35 und 65 Gew.-% anwesend ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorelastomer in einer Menge zwischen 5 und 12 Gew.-% anwesend ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die durch Elektronenstrahl-Bestrahlung vernetzt worden ist.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die durch Gammabestrahlung vernetzt worden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen