



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UTBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101997900643890</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>15/12/1997</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>15/06/1999</b>

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

**ELASTOMERI TERMOPLASTICI FLUORURATI**

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

15 DIC. 1997

\* \* \* \* \*

La presente invenzione si riferisce a elastomeri termoplastici fluorurati dotati di migliorato processing, in particolare nell'estrusione di fuel hoses per applicazioni automobilistiche e nello stampaggio a iniezione di pezzi vari, in particolare O-rings e shaft seals.

Come è noto, gli elastomeri termoplastici sono copolimeri a blocchi costituiti da almeno un segmento "soft" avente proprietà elastomeriche e da almeno un segmento "hard" avente proprietà plastomeriche. Tali prodotti combinano pertanto le proprietà tipiche degli elastomeri vulcanizzati di tipo tradizionale con quelle proprie dei plastomeri.

Rispetto agli elastomeri tradizionali, gli elastomeri termoplastici non richiedono alcun processo di vulcanizzazione, per cui risultano facilmente processabili e riciclabili secondo le tecniche usualmente utilizzate per i polimeri termoplastici, con evidenti vantaggi sia economici che ecologici.

Elastomeri termoplastici fluorurati sono noti nella tecnica. Ad esempio, nel brevetto USP 4.158.678 si descrivono polimeri fluorurati a blocchi, costituiti da segmenti "hard" e da segmenti "soft" alternati, di cui almeno uno è fluorurato. Tali prodotti vengono ottenuti tramite polimerizzazione radi-

calica di monomeri fluorurati in presenza di un trasferitore di catena iodurato di formula  $RI_n$ , dove R è un radicale fluorurato, eventualmente contenente cloro, avente da 1 a 8 atomi di carbonio, e n è 1 o 2, ottenendo in tal modo un primo segmento polimerico fluorurato, con caratteristiche elastomeriche o plastomeriche a seconda della composizione monomerica, avente un atomo di iodio su uno od entrambi i gruppi terminali. Su tale segmento vengono quindi innestati altri segmenti di tipo diverso, fluorurati o non fluorurati, sfruttando il fatto che gli atomi di iodio terminali sono sensibili all'attacco radicalico e possono quindi dare luogo alla crescita di una nuova catena polimerica. E' possibile in tal modo ottenere, ad esempio, elastomeri termoplastici fluorurati del tipo A-B-A, dove A è un segmento plastomerico (ad esempio un omopolimero o copolimero derivante da tetrafluoroetilene e/o vinilidene fluoruro), mentre B è un segmento elastomerico (ad esempio un copolimero tetrafluoroetilene/vinilidene fluoruro/esafluoropropene). Altri elastomeri termoplastici di questo tipo sono descritti in EP 444.700.

Gli svantaggi di tali prodotti sono principalmente di due tipi. Da una parte le proprietà meccaniche ed elastiche risultano scadenti all'aumentare della temperatura. Già a 50°C tali valori risultano insoddisfacenti. Un'altro inconveniente è costituito dalla difficoltà di processing dovuta all'elevata viscosità del materiale. Per migliorare il processing general-

mente si riduce il peso molecolare dell'elastomero termoplastico, in particolare si riduce il peso molecolare della parte elastomerica. In tal modo però le proprietà meccaniche ed elastiche scadono ulteriormente senza ottenere un accettabile comportamento in processing.

Sono noti anche dal brevetto USP 5.612.419 elastomeri termoplastici fluorurati dotati di migliorate proprietà meccaniche ed elastiche tramite l'introduzione nella catena polimerica di piccole quantità di una bis-olefina. I prodotti risultanti sono in particolare caratterizzati da migliorate proprietà meccaniche e da valori di compression set particolarmente bassi rispetto agli elastomeri termoplastici fluorurati dei brevetti precedentemente descritti. Sono noti anche dal brevetto EP 683.186 nuovi elastomeri termoplastici fluorurati aventi proprietà meccaniche ed elastomeriche simili ai prodotti del brevetto USP 5.612.419 ma aventi in catena invece della bis-olefina, piccole quantità di una olefina fluorurata contenente un atomo di iodio terminale. Nella domanda di brevetto italiana MI 97 A 001468 è rivendicata la vulcanizzazione, dopo la fase di processing, degli elastomeri termoplastici descritti in precedenza mediante raggi GAMMA o BETA e in presenza di un opportuno agente crosslinkante. In particolare, la vulcanizzazione mediante radiazioni dei polimeri contenenti bis-olefina, oggetto del brevetto USP 5.612.419, permette di ottenere un notevole aumento delle proprietà di sealing anche

ad alte temperature, dell'ordine di 150°C. Il processing di tutti gli elastomeri termoplastici descritti nei precedenti brevetti risulta però scadente, in particolare risulta ancora più scadente il processing degli elastomeri termoplastici, dove la fase plastomerica è costituita da polivinilidenuro (PVDF). Poichè questi ultimi possiedono le migliori proprietà di compression set ad alta temperatura (si veda domanda di brevetto it. n. MI 97 A 001468), risulta importante mettere a punto dei metodi di sintesi che consentano di preparare polimeri prevalentemente basati su PVDF come fase plastomerica, in grado di essere processati in estrusione per preparare fuel hoses con elevate velocità di estrusione e buon aspetto superficiale dell'estruso, o in stampaggio a iniezione per preparare O-rings e shaft seals.

Per gli elastomeri termoplastici dell'arte nota è possibile migliorare il processing ad esempio riducendo il peso molecolare della fase elastomerica. In tal modo vengono però pregiudicate le proprietà elastiche/meccaniche del polimero.

E' stato ora sorprendentemente e inaspettatamente trovato che è possibile ottenere elastomeri termoplastici con migliorato processing e contemporaneamente aventi buone proprietà meccaniche ed elastiche.

Costituisce pertanto un oggetto della presente invenzione una composizione contenente elastomeri termoplastici fluorurati a diverso peso molecolare e a diverso rapporto fase pla-

stomerica/fase elastomerica, detta composizione avente viscosità dinamica, determinata mediante reogoniometro RMS® 800 (Frequency sweep, frequenza di  $10^{-2}$  radianti/sec, parallel plates) minore di  $10^7$  poise e Melt Flow Index (MFI), misurato secondo la norma ASTM D 1238-52T con un carico di 5 Kg, maggiore di 1 (g/10 minuti); detta composizione essendo costituita essenzialmente da:

- (a) 30 - 80% in peso, preferibilmente 50 - 80%, di un elastomero termoplastico fluorurato, avente una struttura a blocchi del tipo A-B-A, dove A é un segmento plastomerico e B é un segmento elastomerico, in cui almeno un blocco é formato da un elastomero fluorurato e almeno un blocco da un plastomero fluorurato;
- detto segmento elastomerico B avente una viscosità mooney (1+10 a 121°C), misurata secondo norma ASTM D 1648-82, maggiore di 10, più preferibilmente maggiore di 30;
- la quantità di fase plastomerica A essendo compresa tra 5 e 40% in peso, preferibilmente 10 - 30%, più preferibilmente tra 15 e 25%;
- il MFI dell'elastomero termoplastico misurato secondo ASTM D 1238-52T con il carico di 5 Kg essendo inferiore a 0,1;
- (b) 10 - 50% in peso, preferibilmente 20 - 40% di un elastomero termoplastico fluorurato avente una struttura a blocchi del tipo A-B-A, dove A é un segmento plastomerico

87

e B é un segmento elastomerico, in cui vi é almeno un segmento elastomerico fluorurato ed almeno un segmento plastomerico fluorurato;

l'elastomero B avendo una viscosità mooney (1+10 a 121°C), misurata secondo norma ASTM D 1648-82, minore di 5, preferibilmente minore di 1;

la fase plastomerica A deve essere compresa tra 2 e 20% in peso preferibilmente tra 3 - 10%; preferibilmente la fase plastomerica deve avere composizione monomerica simile, più preferibilmente la stessa fase plastomerica A del componente (a);

il MFI dell'elastomero termoplastico (b), misurato secondo ASTM D 1238-52T con il carico di 5 Kg, essendo maggiore di 100;

(c) 0 - 30% in peso, preferibilmente 0 - 15%, di un plastomero fluorurato preferibilmente dello stesso tipo di quello contenuto nel componente (a) e/o (b);

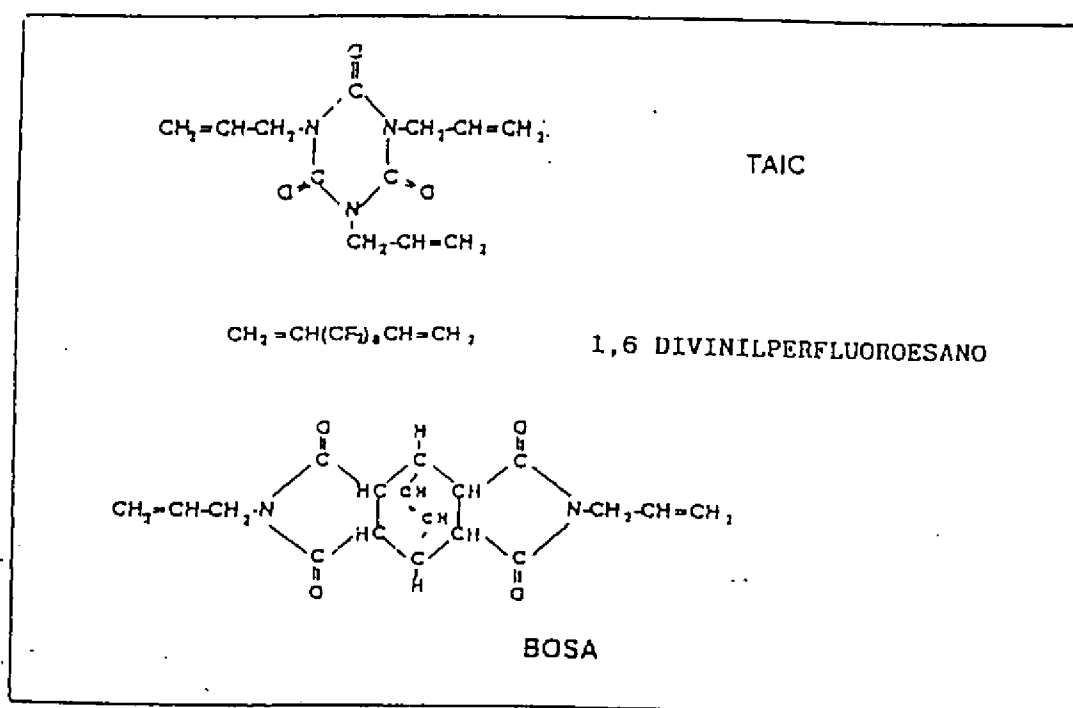
il valore di MFI, misurato secondo la norma indicata sopra essendo maggiore di 1, preferibilmente maggiore di 50.

La composizione opzionalmente può contenere da 1 e 10 phr (parti per 100 parti) di un agente reticolante. In questo caso il manufatto che si ottiene, ad esempio dopo estrusione o stampaggio, può essere irradiato mediante radiazioni GAMMA, in quantità compresa tra 1 e 30 Mrad, oppure radiazioni BETA in

quantità compresa tra 10 e 300 KGY (Kilogrey).

Detta irradiazione può essere effettuata ad esempio secondo la domanda di brevetto Italiana n. MI 97 A 001468, qui integralmente incorporata per riferimento.

Come agenti crosslinkanti preferiti si possono citare il triallil-isocianurato (TAIC), 1,6 divinilperfluoroetano (bis-olefina), il N,N'-bisallilbicyclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA), che hanno le seguenti strutture :



La viscosità dinamica delle composizioni dell'invenzione, determinata mediante reogniometro RMS<sup>®</sup> 800, come detto é minore di 10<sup>7</sup> poise alla frequenza di 10<sup>-2</sup> radianti/sec. Nel caso si utilizzi PVDF come fase plastomerica A sia del componente (a) che di (b), opzionalmente (c), la temperatura a cui viene misurata la viscosità é di 200°C circa.

La richiedente ha trovato che la composizione secondo la presente invenzione mostra una distribuzione dei pesi molecolari bimodale all'analisi GPC (gel permeation chromatography). Nel grafico ottenuto per GPC e avente in ascisse il logaritmo del peso molecolare e in ordinate la frazione in peso di polimero, si nota la presenza di due massimi distinti, che indicano un polimero con distribuzione bimodale dei pesi molecolari.

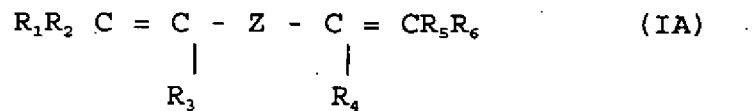
La determinazione mediante GPC dei pesi molecolari viene effettuata utilizzando la seguente strumentazione e condizioni operative :

- pompa: Waters® mod.590
- detector: UV Varian® mod. 2550
- colonne: precolonna + n. 4 colonne rispettivamente da: 10<sup>6</sup> Å, 10<sup>5</sup> Å, 10<sup>4</sup> Å, 10<sup>3</sup> Å Ultrastyrigel®
- iniettore: Rheodyne® 7010
- eluente: tetraidrofurano
- velocità di flusso dell'eluente: 1 cm<sup>3</sup>/min
- concentrazione del campione nella soluzione iniettata: 0,5% p/p
- loop iniezione: 200 µl
- temperatura: 30°C

Gli elastomeri termoplastici fluorurati che costituiscono il componente (a) contengono, preferibilmente nel segmento elastomerico B, una quantità in moli, calcolata sulla quantità

totale degli altri monomeri dell'elastomero o del plastomero da 0,01 a 1,0%, preferibilmente da 0,03 a 0,5%, ancora più preferibilmente tra 0,05 e 0,2%,

di unità derivanti da bis-olefine avente formula generale:



dove:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ , uguali o diversi tra loro, sono H oppure alchili  $C_1-C_5$ ; Z è un radicale alchilenico o cicloalchilenico  $C_1-C_{18}$ , lineare o ramificato, eventualmente contenente atomi di ossigeno, preferibilmente almeno parzialmente fluorurato, oppure un radicale (per)fluoropoliossialchilenico.

Gli elastomeri termoplastici fluorurati che costituiscono il componente (b) possono contenere, preferibilmente nel segmento elastomerico B, una quantità in moli calcolate come sopra si è detto, da 0 a 1,0%, preferibilmente da 0 a 0,5%, ancora più preferibilmente da 0 a 0,2% in moli, di unità derivanti da bis-olefine avente formula generale (IA).

In almeno uno tra i segmenti di tipo A o di tipo B, preferibilmente nel segmento elastomerico B, dei due componenti (a) e/o (b) possono essere presenti al posto della bis-olefina, nelle medesime quantità più sopra indicate per la bis-olefina, unità monomeriche derivanti da almeno una olefina iodurata di formula:

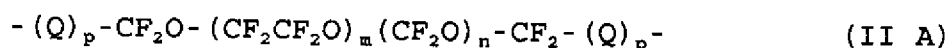


dove:

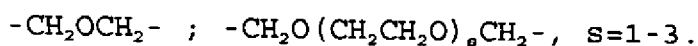
X è -H, -F, oppure -CH<sub>3</sub>; R è -H oppure -CH<sub>3</sub>; R<sub>f</sub> è un radicale (per)fluoroalchilenico, lineare o ramificato, eventualmente contenente uno o più atomi di ossigeno eterico, oppure un radicale (per)fluoropoliossalchilenico.

Nella formula (I A), Z è preferibilmente un radicale perfluoroalchilenico C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, mentre R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> sono preferibilmente idrogeno.

Quando Z è un radicale (per)fluoropoliossalchilenico, esso ha preferibilmente formula:



dove: Q è un radicale alchilenico od ossialchilenico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; p è 0 o 1; m ed n sono numeri tali che il rapporto m/n è compreso tra 0,2 e 5 ed il peso molecolare di detto radicale (per)fluoropoliossalchilenico è compreso tra 500 e 10.000, preferibilmente tra 1.000 e 4.000. Preferibilmente, Q è scelto tra:

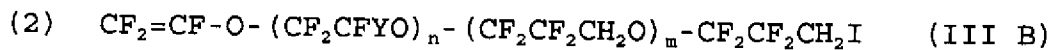


Le bis-olefine di formula (IA) in cui Z è un radicale alchilenico o cicloalchilenico possono essere preparate secondo quanto descritto, ad esempio, da I.L. Knunyants et al in Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1964(2), 384-6, mentre le bis-olefine contenenti le sequenze (per)fluoropoliossalchileniche di formula (II) sono descritte nel brevetto USP 3.810.874.

Olefine iodurate secondo la formula (I B) possono essere scelte in particolare tra le seguenti classi:



dove: R è -H o -CH<sub>3</sub>; Z è un radicale (per)fluoroalchileno C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, lineare o ramificato, eventualmente contenente uno o più atomi di ossigeno etero, oppure un radicale (per)fluoropoliossalchilenico;



dove: Y è -F oppure -CF<sub>3</sub>; m è un intero compreso tra 0 e 5; n è 0, 1 o 2;

Per quanto riguarda la formula (II B), Z è preferibilmente un radicale perfluoroalchilenico C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, oppure un radicale (per)fluoropoliossalchilenico come definito nella formula (II A).

Le bisolefine di formula (I A) e le olefine di formula (I B) sono descritte rispettivamente nei brevetti USP 5.612.419 e EP 683.186 qui incorporati integralmente per riferimento.

L'elastomero fluorurato e il plastomero fluorurato sono ottenibili per (co)polimerizzazione di monomeri olefinici fluorurati. Con monomeri olefinici fluorurati si intendono tutti i prodotti fluorurati aventi almeno un doppio legame C=C, eventualmente contenenti idrogeno e/o cloro e/o bromo e/o iodio e/o ossigeno, che siano in grado di dare origine a

(co)polimeri in presenza di iniziatori radicalici. Tra di

essi ricordiamo: le perfluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP), esafluoroisobutene; le fluoroolefine idrogenate  $C_2-C_8$ , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, perfluoroalchiletilene  $CH_2=CH-R_f$ , dove  $R_f$  è un perfluoroalchile  $C_1-C_6$ ; le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene; i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile o pentafluoropropile; (per)fluoro-ossi-alchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è un (per)fluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; i perfluorodiossoli.

Tali monomeri olefinici fluorurati possono essere altresì copolimerizzati con olefine non fluorurate  $C_2-C_8$ , quali etilene, propilene, isobutilene.

I segmenti di tipo B (elastomerici) possono in particolare essere scelti tra le seguenti classi (composizioni espresse come % in moli):

- (1) copolimeri basati sul VDF, che viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: perfluoroolefine  $C_2-C_8$ ; cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ ; (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) o (per)fluoro-ossialchilvinileteri definiti sopra; olefine non fluorurate
- (01)  $C_2-C_8$ ; tipiche composizioni sono le seguenti:

(a<sup>1</sup>) VDF 45-85%, HFP 15-45%, 0-30% TFE; (b<sup>1</sup>) VDF 50-80%, PAVE 5-50%, TFE 0-20%; (c<sup>1</sup>) VDF 20-30%, Ol 10-30%, HFP e/o PAVE 15-27%, TFE 10-30%;

- (2) copolimeri basati sul TFE, che viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: (per)fluoroalchilvinil eteri (PAVE) o (per)fluoro-ossialchilvinil eteri definiti sopra; fluoroolefine idrogenate C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; fluoroolefine C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> contenenti atomi di cloro e/o bromo e/o iodio; olefine non fluorurate (Ol) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; tipiche composizioni sono le seguenti: (a<sup>2</sup>) TFE 50-80%, PAVE 20-50%; (b<sup>2</sup>) TFE 45-65%, Ol 20-55%, 0-30% VDF; (c<sup>2</sup>) TFE 32-60%, Ol 10-40%, PAVE 20-40%.

I segmenti di tipo A (plastomerici) possono in particolare essere scelti tra le seguenti classi (composizioni espresse come % in moli):

- (1) politetrafluoroetilene o politetrafluoroetilene modificato contenente piccole quantità, generalmente comprese tra 0,1 e 3%, preferibilmente inferiori a 0,5%, di uno o più comonomeri quali, ad esempio: HFP, PAVE, VDF, esafluoroisobutene, CTFE, perfluoroalchiletileni;
- (2) polimeri termoplastici del TFE contenenti dallo 0,5 al 8% di almeno un PAVE, quali, ad esempio, i copolimeri tra TFE e perfluoropropilvinil etero e/o perfluorometilvinil etero, od anche i copolimeri TFE/perfluoroalchiletilene;
- (3) polimeri termoplastici del TFE contenenti dal 2 al 20% di

una perfluoroolefina  $C_3-C_8$ , quale, ad esempio, il FEP (copolimero TFE/HFP), a cui possono essere aggiunti in piccole quantità (inferiori al 5%) altri comonomeri a struttura vinileterea  $CF_2=CF-OR_f$  o  $CF_2=CF-OX$  definiti come sopra;

- (4) copolimeri del TFE o del CTFE (40-60%) con etilene, propilene od isobutilene (40-60%), eventualmente contenenti come terzo comonomero una (per)fluoroolefina  $C_3-C_8$  o un PAVE, in quantità comprese tra 0,1 e 10%;
- (5) polivinilidenfluoruro o polivinilidenfluoruro modificato contenente piccole quantità, generalmente comprese tra 0,1 e 10%, di uno o più comonomeri fluorurati, quali esafluoropropene, tetrafluoroetilene, trifluoroetilene.

I polimeri termoplastici delle classi sopra indicate, ed in particolare i polimeri a base di TFE, possono essere modificati con diossoli (per)fluorurati, secondo quanto descritto ad esempio nei brevetti USP 3.865.845, USP 3.978.030, EP 73.087, EP 76.581, EP 80.187.

Il segmento di tipo A plastomerico preferito è costituito dall'omopolimero del PVDF.

Nel caso che la composizione dell'invenzione, come già detto, venga sottoposta ad irraggiamento con radiazioni GAMMA o BETA il manufatto finale, costituito da una composizione dei componenti (a), (b), opzionalmente (c) e contenente uno o più agenti reticolanti, può essere sottoposto a trattamento di

annealing ad una temperatura inferiore di circa 10-20°C alla temperatura di fusione del plastomero per un tempo di circa 1-6 ore. Questo trattamento migliora ulteriormente le proprietà meccaniche e di sealing.

Preferibilmente la composizione dell'invenzione può venire ottenuta miscelando i lattici dei suddetti componenti, ottenuti per polimerizzazione in emulsione o microemulsione, preferibilmente in microemulsione.

La composizione può essere ottenuta anche con altri metodi, ad es. mediante un'unico procedimento di polimerizzazione nel quale separatamente si ottengano i due componenti (a) e (b).

Opzionalmente, alla composizione secondo l'invenzione può essere aggiunto, utilizzando il procedimento di miscelazione dei lattici, un plastomero sotto forma di lattice della stessa natura chimica della fase plastomerica B dei componenti (a) e (b).

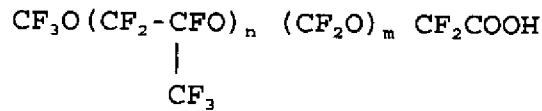
I seguenti esempi sono meramente a scopo illustrativo e non devono essere interpretati come una limitazione della presente invenzione.

#### **ESEMPIO 1**

##### Preparazione della microemulsione

La microemulsione viene preparata nella quantità di 1 Kg (equivalente a 782 ml), aggiungendo i componenti qui sotto indicati in un reattore in vetro sotto blanda agitazione:

- 170 ml di acido a peso molecolare medio numerico 600  
avente la seguente formula:



dove  $n/m = 10$

- 170 ml di una soluzione acquosa di idrossido di ammonio al 30% in volume;
- 340 ml di acqua demineralizzata;
- 102 ml di Galden® D02.

#### ESEMPIO 2

Preparazione dell'elastomero termoplastico a blocchi basato sui monomeri VDF, PFMVE, TFE che costituisce il componente (a) della composizione dell'invenzione.

In un reattore verticale da 10 lt, munito di agitatore funzionante a 540 rpm sono caricati 6,5 lt di acqua e 128 g dalla microemulsione preparata secondo l'esempio 1. Il reattore è scaldato fino a 80°C e quindi portato alla pressione di 26 bar assoluti alimentando nel reattore una miscela gassosa avente la seguente composizione di monomeri:

VDF	34% moli
PFMVE	47% moli
TFE	18% moli

Nell'autoclave sono poi aggiunti:

- una soluzione ottenuta sciogliendo 6.8 ml di 1,6-diiodoperfluoroesano  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$  (trasferitore di catena) in 13,5

ml di Galden D02.

- 1,3 ml di una soluzione ottenuta sciogliendo 3,9 ml di bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in 22,1 ml di Galden D02.

La reazione di polimerizzazione viene innescata aggiungendo 208 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 1 g/l di ammonio persolfato (APS), mantenendo costante la pressione durante la polimerizzazione a 26 bar assoluti alimentando una miscela gassosa avente la seguente composizione di monomeri:

VDF	48% moli
PFMVE	30% moli
TFE	22% moli

Aliquote di 1,3 ml della soluzione di bis-olefina sono alimentate nel reattore ogni 66 g alimentati della suddetta miscela gassosa. In totale si effettuano 20 aggiunte compresa quella iniziale.

Dopo che é stata consumata una quantità della miscela gassosa dei monomeri pari a 1320 g (86 minuti di reazione), la reazione viene fermata.

Si ottiene un lattice costituito dall'elastomero fluorurato. La viscosità mooney (1+10 a 121°C) dell'elastomero isolato dal lattice è di 32.

Il lattice ottenuto viene degasato fino a quando nel cielo del reattore si misura una quantità di 0,3 bar di PFMVE e 0,03 bar di TFE.



Si procede quindi alla polimerizzazione della fase plastomerica in presenza del lattice precedente. Il reattore è portato a 80°C con agitatore a 540 rpm. Si porta la pressione all'interno a 31 bar assoluti alimentando VDF gassoso e si aggiungono 100 ml di una soluzione 1 g/lit di APS. Dopo innesco della reazione, la pressione è mantenuta costante alimentando in continuo VDF. Dopo aver alimentato una quantità di VDF pari a 380 g (50 minuti di reazione) la polimerizzazione viene fermata. Si raffredda l'autoclave e si scarica il lattice. Una piccola aliquota viene coagulata determinando la percentuale di residuo secco. Nell'elastomero termoplastico ottenuto il rapporto in peso fase plastomerica/fase elastomerica è di 22/78. Il MFI (misurato a 230°C con 5 Kg di peso) risulta inferiore a 0,1.

### ESEMPIO 3

Preparazione dell'elastomero termoplastico a blocchi basato sui monomeri VDF, PFMVE, TFE che costituisce il componente (b) della composizione dell'invenzione.

In un reattore verticale da 10 lt, munito di agitatore funzionante a 540 rpm, sono caricati 6,5 lt di acqua e 128 g dalla microemulsione preparata secondo l'esempio 1. Il reattore è scaldato fino a 85°C e quindi portato alla pressione di 26 bar assoluti alimentando nel reattore una miscela gassosa avente la seguente composizione di monomeri:

VDF            34% moli



PFMVE 47% moli

TFE 18% moli

Nell'autoclave sono poi aggiunti:

- una soluzione ottenuta sciogliendo 12,8 ml di 1,6-diiodo-perfluoroesano  $C_6F_{12}I_2$  (trasferitore di catena) in 25,6 ml di Galden DO2.

La reazione di polimerizzazione viene innescata aggiungendo 208 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 1 g/lt di ammonio persolfato (APS), mantenendo costante la pressione durante la polimerizzazione a 26 bar assoluti e alimentando una miscela gassosa avente la seguente composizione di monomeri:

VDF 48% moli

PFMVE 30% moli

TFE 22% moli

Dopo che è stata consumata una quantità della miscela gassosa dei monomeri pari a 1500 g (38 minuti di reazione), la reazione viene fermata.

Si ottiene un lattice costituito dall'elastomero fluorurato. La viscosità mooney (1+10 a 121°C) dell'elastomero isolato dal lattice è inferiore a 1.

Il lattice ottenuto viene degasato fino a quando nel cielo del reattore si misura una quantità di 0,3 bar di PFMVE e 0,03 bar di TFE.

Si procede quindi alla polimerizzazione della fase pla-

stomerica in presenza del lattice precedente. Il reattore è portato a 80°C con agitatore a 540 rpm. Si porta la pressione all'interno a 31 bar assoluti alimentando VDF gassoso e si aggiungono 100 ml di una soluzione di 1 g/lt di APS. Dopo innescamento della reazione, la pressione è mantenuta costante alimentando in continuo VDF. Dopo aver alimentato una quantità di VDF pari a 74 g (23 minuti di reazione) la polimerizzazione viene fermata. Si raffredda l'autoclave e si scarica il lattice, coagulando una piccola aliquota e determinando la percentuale di residuo secco. Nell'elastomero termoplastico ottenuto il rapporto fase plastomerica/fase elastomerica risulta pari a 5/95 in peso. Il MFI (misurato a 230°C con 5 Kg di peso) risulta maggiore di 100.

#### ESEMPIO 4

Preparazione dell'elastomero termoplastico a blocchi basato sui monomeri VDF, HFP, TFE che costituisce il componente (a) della composizione dell'invenzione.

Si procede come descritto nell'esempio 2. Il reattore viene portato alla pressione di 26 bar assoluti alimentando una miscela gassosa in modo che nel cielo del reattore si abbia la seguente composizione di monomeri:

VDF	28% moli
HFP	57% moli
TFE	15% moli

la pressione di 26 bar viene mantenuta costante durante il

corso della polimerizzazione alimentando una miscela gassosa  
aavente la seguente composizione:

VDF	50% moli
HFP	26% moli
TFE	24% moli

Dopo 120 minuti di reazione, la quantità di polimero elastomerico ottenuto è pari a 1320 g e la reazione viene fermata. La viscosità mooney (1+10 a 121°C) dell'elastomero ottenuto coagulando una piccola porzione del lattice di polimerizzazione è di 40.

La polimerizzazione della fase plastomerica in presenza del precedente lattice viene effettuata come descritto nell'esempio 2, con la differenza che la temperatura di reazione durante la preparazione è di 70°C e il tempo di polimerizzazione è di 115 minuti, durante i quali vengono alimentati 380 g di VDF.

Nell'elastomero termoplastico ottenuto il rapporto fase plastomerica/fase elastomerica è il medesimo di quello dell'esempio 2. Il MFI (misurato a 230°C con 5 Kg di peso) risulta inferiore a 0,1.

#### **ESEMPIO 5**

Preparazione dell'elastomero termoplastico a blocchi basato sui monomeri VDF, HFP, TFE che costituisce il componente (b) della composizione dell'invenzione.

Si procede come descritto dell'esempio 3 utilizzando HFP



al posto del PFMVE.

il reattore viene portato alla pressione di 26 bar assoluti alimentando nel cielo del reattore una miscela gassosa avente la seguente composizione di monomeri:

VDF	28% moli
HFP	57% moli
TFE	15% moli

la pressione di 26 bar viene mantenuta costante durante il corso della polimerizzazione, alimentando una miscela gassosa avente la seguente composizione:

VDF	50% moli
HFP	26% moli
TFE	24% moli

Dopo 96 minuti di reazione, la quantità dei monomeri che sono stati alimentati é di 1500 g e la reazione viene fermata.

La viscosità mooney (1+10 a 121°C) dell'elastomero ottenuto coagulando una aliquota del lattice di polimerizzazione è minore di 1.

La polimerizzazione della fase plastomerica in presenza del precedente lattice viene effettuata come descritto nell'esempio 3, con la differenza che la temperatura di reazione durante la preparazione della fase PVDF è di 70°C e il tempo di polimerizzazione per la preparazione di 74 g di PVDF è pari a 39 minuti.

Si raffredda l'autoclave e si scarica il lattice, coagu-

02 ✓

lando una piccola aliquota e determinando la percentuale di residuo secco. Nell'elastomero termoplastico ottenuto il rapporto in peso fase plastomerica/fase elastomerica risulta pari a 5/95. Il MFI (misurato a 230°C con 5 Kg di peso) risulta maggiore di 100.

#### ESEMPIO 6

Preparazione di una miscela formata da 60 parti di componente (a) dell'esempio 2 e 40 parti di componente (b) dell'esempio 3.

In un recipiente in vetro si miscelano i lattici ottenuti nei precedenti esempi 2 e 3 in maniera da ottenere una composizione avente sul secco un rapporto in peso [parti di componente (a)]/[parti di componente (b)] pari a 60/40 .

Il lattice risultante è coagulato per aggiunta di una soluzione di solfato di alluminio (6 g di solfato per litro di lattice). Dopo lavaggio con acqua demineralizzata, la miscela polimerica ottenuta, che ha l'aspetto di una polvere amorfa, è essiccata in stufa per 24 ore a 70 °C.

Sulla miscela polimerica sono state effettuate le seguenti determinazioni : composizione monomerica tramite <sup>19</sup>FNMR, DSC, MFI, viscosità dinamica mediante reogoniometro RMS 800. I risultati sono riportati in Tab.1.

La Gel Permeation Chromatography (GPC) del polimero effettuata come in precedenza si é descritto evidenzia una distribuzione dei pesi molecolari bimodale con due massimi ben



distinti.

Alla miscela polimerica vengono aggiunti 3 phr di agente reticolante triallilisocianurato (TAIC). La polvere viene inviata ad un estrusore bivate e ridotta in forma di granuli. I granuli vengono stampati per ottenere lastrine (dimensioni mm 100 X 100 X 2) e dischi (dimensioni diametro mm 13 e spessore mm 6), che vengono irradiati con raggi GAMMA o BETA come in precedenza descritto e successivamente sottoposti ad annealing a 150°C per 4 ore. Si determinano poi le relative proprietà meccaniche e di sealing. I risultati sono riportati in Tab. 2. Le prove di compression set ad alta temperatura sono effettuate secondo norma ASTM D 395 Metodo B e secondo norma VDA 675 216-B.

#### **ESEMPIO 7**

Preparazione di una miscela formata da 64 parti del componente (a) dell'esempio 2, 26 parti del componente (b) dell'esempio 3 e da 10 parti di un componente (c).

Il componente (c) é il plastomero PVDF ottenuto effettuando una polimerizzazione in emulsione di VDF come descritto nel brevetto USPO 5.473.030 oppure USP 5.583.190. Il PVDF ottenuto coagulando una piccola aliquota del lattice ha un valore di MFI (230°C, 5 Kg) pari a 52 e temperatura di seconda fusione pari a 168°C.

In un recipiente in vetro si miscela il lattice del componente (c) con i lattici ottenuti negli esempi 2 e 3, in modo



da ottenere una composizione avente sul secco un rapporto in peso [parti di componente (a)]/[parti di componente (b)]/[parti di componente (c)] di 64/26/10.

Il lattice risultante è coagulato per aggiunta di una soluzione di solfato di alluminio (6 g di solfato per litro di lattice). Dopo lavaggio con acqua distillata, la miscela polimerica ottenuta viene essiccata in stufa per 24 ore a 70°C.

Sul polimero sono state effettuate le medesime determinazioni del precedente esempio 6. I risultati sono riportati in Tab.1.

Si aggiunge alla polvere il reticolante (TAIC) e si procede poi come descritto nel precedente esempio 4. I risultati delle determinazioni effettuate sul prodotto ottenuto sono mostrati in Tab. 2.

#### **ESEMPIO 8**

Preparazione di una miscela secondo la composizione dell'invenzione formata da 66 parti del componente (a) dell'esempio 4 e 34 parti del componente (b) dell'esempio 5.

In un recipiente in vetro si miscelano i lattici ottenuti nei precedenti esempi 4 e 5, in maniera da ottenere una composizione avente sul secco un rapporto in peso [parti di componente (a)]/[parti di componente (b)] di 66/34 .

Il lattice risultante è coagulato per aggiunta di una soluzione di solfato di alluminio (6 g di solfato per litro di lattice). Dopo lavaggio il polimero così ottenuto è essiccato



in stufa per 24 ore a 70°C.

Sul polimero sono state effettuate le medesime determinazioni del precedente esempio 6. I risultati sono riportati in Tab.1.

Si aggiunge alla polvere il reticolante (TAIC) e si procede poi come descritto nel precedente esempio 4. I risultati delle determinazioni effettuate sul prodotto ottenuto sono mostrati in Tab. 2.

#### **ESEMPIO 9 (Comparativo)**

Preparazione di un terpolimero elastomero termoplastico VDF/PMVE/TFE, contenente bis olefine, che non possiede una distribuzione bimodale dei pesi molecolari.

La preparazione dell'elastomero termoplastico viene effettuata come nell'esempio 2 di questa domanda di brevetto, tranne che per le modifiche seguenti introdotte per regolare la processabilità in base agli insegnamenti dell'arte nota:

- la quantità del trasferitore 1,6-diiodoperfluoroetano caricata in autoclave é di 7,6 ml aggiunti di 15,1 ml di Galden D02®
- la quantità di soluzione di bis-olefina (si veda l'esempio 2) inviata é pari a 15 ml totali, aggiunti in 20 inserzioni da 0,75 ml ciascuna
- La concentrazione della bis-olefina in Galden D02® é la stessa dell'esempio 2
- La quantità di VDF alimentata nella polimerizzazione del-

la fase plastomerica é di 330 g.

La viscosità mooney della fase elastomerica, ottenuta coagulando una piccola porzione del lattice, é di 12.

Il rapporto in peso fase plastomerica/fase elastomerica é di 20/80.

In Tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti sul prodotto.

La Gel Permeation Chromatography (GPC) del polimero effettuata come sopra descritto evidenzia una distribuzione dei pesi molecolari monomodale con un unico massimo ben distinto.

Successivamente il composto viene trattato come é descritto nell'esempio 6 salvo che l'annealing non viene effettuato.

Si determinano le proprietà meccaniche e di sealing delle lastre e dei dischi ottenuti con il composto reticolato. I risultati sono riportati in Tab. 2.

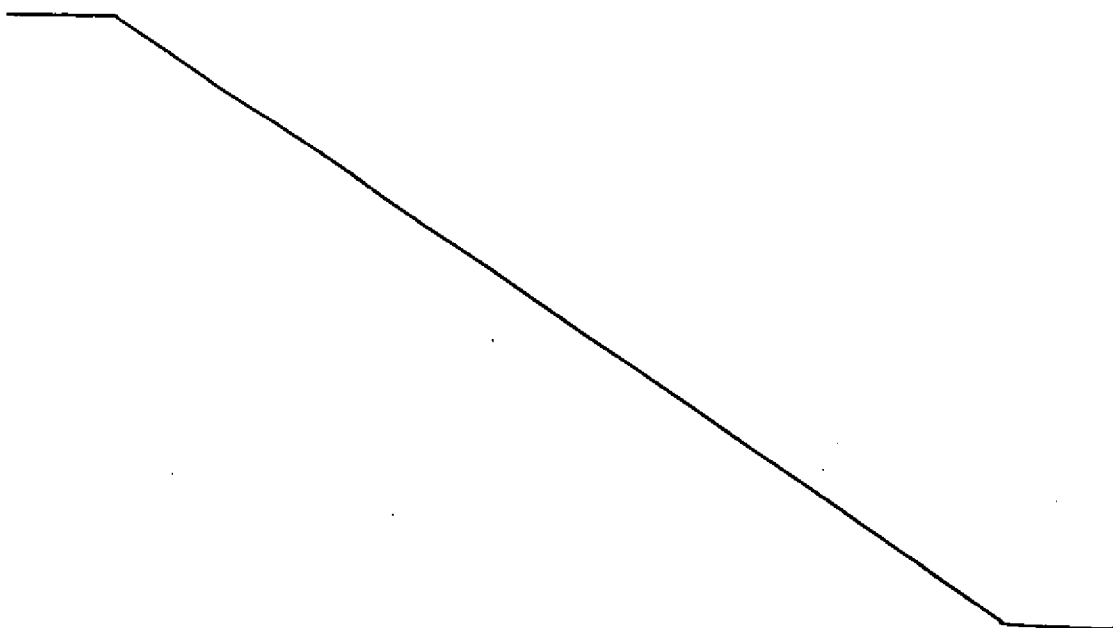


TABELLA 1

	Miscela esempio 6	Miscela esempio 7	Miscela esempio 8	Esempio 9 di confronto
Composizione (*) (% moli)				
VDF	63	68	65	66
PFMVE	20	17		18
HFP			15	
TFE	17	15	20	16
Rapporto totale Plastomero/Ela- stomero % peso	15/85	25/75	16/84	20/80
Distribuzione dei pesi molecolari (GPC)	Bimodale	Bimodale	Bimodale	Monomodale
Tg (°C)	-26	-26	-10°C	-10
Tm (°C)	161	163	164°C	162
ΔHm (cal/g)	2,3	3,1	2,5	2,7
MFI (230°C, 5Kg)	2,6	1,4	1,4	0,2
Viscosità dina mica - RMS 800 (poise)	< 10 <sup>7</sup>	< 10 <sup>7</sup>	< 10 <sup>7</sup>	> 10 <sup>7</sup>

(\*) Composizione monomerica escludendo la bis-olefina (si vedano gli esempi)

07

TABELLA 2

Miscela es. 6 (grammi)	100			
Miscela es. 7 (grammi)		100		
Miscela es. 8 (grammi)			100	
Polimero es. 9 cfr. (grammi)				100
TAIC (grammi)	3	3	3	3
Proprietà Meccaniche (ASTM D 412-83) lastrine				
Modulo a 100% (Mpa)	1,6	2,5	1,9	2,0
Carico a rottura (MPa)	2,5	3,5	3,6	4,2
Allungamento a rottura (%)	200	170	420	250
Durezza Shore A (punti)	50	58	61	55
Dopo irraggiamento (2,5 Mrad) con raggi GAMMA (Co-60) e annealinga 150°C per 4 h				
Proprietà Meccaniche (ASTM D 412-83) lastrine				
Modulo a 100% (Mpa)	5,0	8,5	5,0	5,2
Carico a rottura (Mpa)	13,0	17,0	18,1	10,0
Allungamento a rottura (%)	178	155	264	170
Durezza Shore A (punti)	67	74	72	70
Compression set dischi				
150°C*24h (ASTM D 395 metodo B)	29	32	27	47
150°C*(22+2h) (VDA 675 216-B)	64	66	62	78

(\*\*) Nell'esempio 9 viene effettuato l'irraggiamento con raggi gamma ma non il successivo trattamento di annealing

## RIVENDICAZIONI

1. Composizione contenente elastomeri termoplastici fluorurati a diverso peso molecolare e a diverso rapporto fase plastomerica/fase elastomerica, detta composizione avente viscosità dinamica, determinata mediante reogoniometro RMS<sup>®</sup> 800 (Frequency sweep, frequenza di  $10^{-2}$  radianti/sec, parallel plates) minore di  $10^7$  poise e Melt Flow Index (MFI), misurato secondo la norma ASTM D 1238-52T con un carico di 5 Kg, maggiore di 1 (g/10 minuti), costituita essenzialmente da:

(a) 30 - 80% in peso, preferibilmente 50 - 80%, di un elastomero termoplastico fluorurato, avente una struttura a blocchi del tipo A-B-A, dove A é un segmento plastomerico e B é un segmento elastomerico, in cui:

- almeno un blocco é formato da un elastomero fluorurato e almeno un blocco da un plastomero fluorurato;
- il segmento elastomerico B ha una viscosità mooney maggiore di 10, più preferibilmente maggiore di 30;
- la quantità di fase plastomerica A é compresa tra 5 e 40% in peso, preferibilmente 10 - 30%, più preferibilmente tra 15 e 25%;
- il MFI dell'elastomero termoplastico é infe-

riore a 0,1;

(b) 10 - 50% in peso, preferibilmente 20 - 40% di un elastomero termoplastico fluorurato avente una struttura a blocchi del tipo A-B-A, dove A e B sono come sopra definiti, in cui:

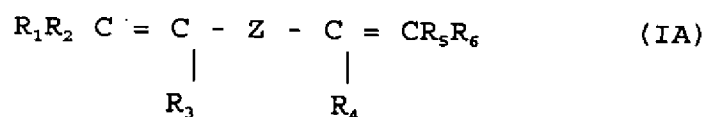
- vi é almeno un segmento elastomerico fluorurato ed almeno un segmento plastomerico fluorurato;
- l'elastomero B ha una viscosità mooney minore di 5, preferibilmente minore di 1;
- la fase plastomerica A é compresa tra 2 e 20% in peso preferibilmente tra 3 - 10%; preferibilmente la fase plastomerica avente la stessa composizione monomerica della fase plastomerica A del componente (a)
- il MFI dell'elastomero termoplastico (b) é maggiore di 100;

(c) 0 - 30% in peso, preferibilmente 0 - 15%, di un plastomero fluorurato preferibilmente dello stesso tipo di quello contenuto nel componente (a) e/o (b) avente un valore di MFI maggiore di 1, preferibilmente maggiore di 50.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1 contenente da 1 e 10 phr (parti per 100 parti) di un agente reticolante.
3. Composizione secondo la rivendicazione 2, in cui l'agente

reticolante é scelto tra triallilisocianurato (TAIC), 1,6 divinilperfluoroetano (bis-olefina) e N. N' bisallilbici-clo-oct-7-ene-disuccinimide BOSA.

4. Composizione secondo le rivendicazioni 1-3 in cui il prodotto viene irradiato.
5. Composizione secondo la rivendicazione 4 in cui il prodotto viene irradiato mediante raggi GAMMA, in quantità compresa tra 1 e 30 Mrad, oppure radiazioni BETA in quantità compresa tra 10 e 300 KGY (Kilogrey).
6. Composizione secondo le rivendicazioni 1-5 avente una distribuzione dei pesi molecolari bimodale.
7. Composizione secondo le rivendicazioni 1-6 in cui gli elastomeri termoplastici fluorurati che costituiscono il componente (a) contengono, preferibilmente nel segmento elastomerico B, una quantità in moli, calcolata sulla quantità totale degli altri monomeri dell'elastomero o del plastomero, da 0,01 a 1,0%, preferibilmente da 0,03 a 0,5%, ancora più preferibilmente tra 0,05 e 0,2%, di unità derivanti da bis-olefine avente formula generale:



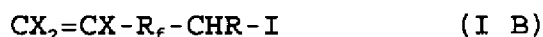
dove:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ , uguali o diversi tra loro, sono H oppure alchili  $C_1-C_5$ ; Z è un radicale alchilenico o cicloalchilenico  $C_1-C_{18}$ , lineare o ramificato, eventualmente



contenente atomi di ossigeno, preferibilmente almeno parzialmente fluorurato, oppure un radicale (per)fluoropoliossalchilenico;

8. Composizione secondo la rivendicazione 1-7 in cui gli elastomeri termoplastici fluorurati che costituiscono il componente (b) contengono, preferibilmente nel segmento elastomerico B, una quantità in moli da 0 a 1,0%, preferibilmente da 0 e 0,5%, ancora più preferibilmente da 0 a 0,2% in moli, di unità derivanti da bis-olefine avente formula (IA).
9. Composizione secondo le rivendicazioni 7-8 in cui in almeno uno tra i segmenti di tipo A o di tipo B, preferibilmente nel segmento elastomerico B dei due componenti (a) e/o (b), possono essere presenti al posto della bis-olefina unità monomeriche derivanti da almeno una olefina iodurata di formula:

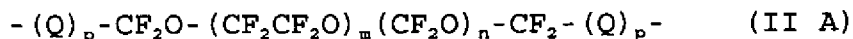


dove:

X è -H, -F, oppure -CH<sub>3</sub>; R è -H oppure -CH<sub>3</sub>; R<sub>f</sub> è un radicale (per)fluoroalchilenico, lineare o ramificato, eventualmente contenente uno o più atomi di ossigeno etero, oppure un radicale (per)fluoropoliossalchilenico.

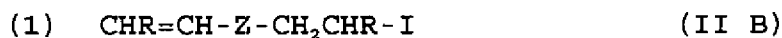
10. Composizione secondo le rivendicazioni 7-8 in cui nella bis-olefina (I A), Z è preferibilmente un radicale perfluoroalchilenico C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, mentre R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> sono

preferibilmente idrogeno, detto radicale (per)fluoropoliossalchilenico avente preferibilmente formula:

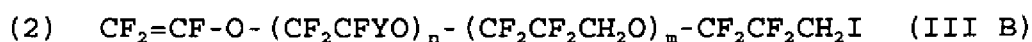


dove: Q è un radicale alchilenico od ossialchilenico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; p è 0 o 1; m ed n sono numeri tali che il rapporto m/n è compreso tra 0,2 e 5 ed il peso molecolare di detto radicale (per)fluoropoliossalchilenico è compreso tra 500 e 10.000, preferibilmente tra 1.000 e 4.000.

11. Composizioni secondo la rivendicazione 9 in cui l'olefine iodurata è scelta tra le seguenti classi:



dove: R è -H o -CH<sub>3</sub>; Z è un radicale (per)fluoroalchilenico C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, lineare o ramificato, eventualmente contenente uno o più atomi di ossigeno etero, oppure un radicale (per)fluoropoliossalchilenico;



dove: Y è -F oppure -CF<sub>3</sub>; m è un intero compreso tra 0 e 5; n è 0, 1 o 2;

nella formula (II B) Z è preferibilmente un radicale perfluoroalchilenico C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, oppure un radicale (per)fluoropoliossalchilenico come definito nella formula (II A).

12. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-11 in cui l'elastomero fluorurato e il plastomero fluorurato sono ottenibili per (co)polimerizzazione di monomeri olefinici

fluorurati aventi almeno un doppio legame C=C, eventualmente contenenti idrogeno e/o cloro e/o bromo e/o iodio e/o ossigeno, che siano in grado di dare origine a (co) polimeri in presenza di iniziatori radicalici.

13. Composizioni secondo la rivendicazione 12 in cui i monomeri olefinici fluorurati sono scelti tra:

- perfluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP), esafluoroisobutene;
- fluoroolefine idrogenate  $C_2-C_8$ , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene perfluoroalchiletile  $CH_2=CH-R_f$ , dove  $R_f$  è un perfluoroalchile  $C_1-C_6$ ;
- cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile o pentafluoropropile;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è un (per)fluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile;
- perfluorodiossoli.

14. Composizioni secondo le rivendicazioni 12-13 in cui i monomeri olefinici fluorurati sono copolimerizzabili con



olefine non fluorurate  $C_2-C_8$ , quali etilene, propilene, isobutilene.

15. composizioni secondo le rivendicazioni 1-14 in cui i segmenti di tipo B (elastomerici) sono scelti tra le seguenti classi (composizioni espresse come % in moli):

(1) copolimeri basati sul VDF, che viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: perfluoroolefine  $C_2-C_8$ ; cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ ; (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) o (per)fluoro-ossialchilvinileteri definiti sopra; olefine non fluorurate (Ol)  $C_2-C_8$ ; tipiche composizioni sono le seguenti:

(a<sup>1</sup>) VDF 45-85%, HFP 15-45%, 0-30% TFE; (b<sup>1</sup>) VDF 50-80%, PAVE 5-50%, TFE 0-20%; (c<sup>1</sup>) VDF 20-30%, Ol 10-30%, HFP e/o PAVE 15-27%, TFE 10-30%;

(2) copolimeri basati sul TFE, che viene copolimerizzato con almeno un comonomero scelto tra: (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) o (per)fluoro-ossialchilvinileteri definiti sopra; fluoroolefine idrogenate  $C_2-C_8$ ; fluoroolefine  $C_2-C_8$  contenenti atomi di cloro e/o bromo e/o iodio; olefine non fluorurate (Ol)  $C_2-C_8$ ; tipiche composizioni sono le seguenti: (a<sup>2</sup>) TFE 50-80%, PAVE 20-50%; (b<sup>2</sup>) TFE 45-65%, Ol 20-55%, 0-30% VDF; (c<sup>2</sup>) TFE 32-60%, Ol 10-40%, PAVE 20-40%.

16. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-15 in cui i

segmenti di tipo A (plastomerici) sono scelti tra le seguenti classi (composizioni espresse come % in moli):

- (1) politetrafluoroetilene o politetrafluoroetilene modificato contenente piccole quantità, comprese tra 0,1 e 3%, preferibilmente inferiori a 0,5%, di uno o più comonomeri quali, ad esempio: HFP, PAVE, VDF, esafluoroisobutene, CTFE, perfluoroalchiletileni;
- (2) polimeri termoplastici del TFE contenenti dallo 0,5 al 8% di almeno un PAVE, quali, ad esempio, i copolimeri tra TFE e perfluoropropilvinilettere e/o perfluorometilvinilettere, od anche i copolimeri TFE/perfluoroalchiletilene;
- (3) polimeri termoplastici del TFE contenenti dal 2 al 20% di una perfluoroolefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, quale, ad esempio, il FEP (copolimero TFE/HFP), a cui possono essere aggiunti in piccole quantità (inferiori al 5%) altri comonomeri a struttura vinileterea CF<sub>2</sub>=CF-OR<sub>x</sub> o CF<sub>2</sub>=CF-OX definiti come sopra;
- (4) copolimeri del TFE o del CTFE (40-60%) con etilene, propilene od isobutilene (40-60%), eventualmente contenenti come terzo comonomero una (per)fluoroolefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o un PAVE, in quantità comprese tra 0,1 e 10%;
- (5) polivinilidenfluoruro o polivinilidenfluoruro modificato contenente piccole quantità, generalmente

comprese tra 0,1 e 10%, di uno o più comonomeri fluorurati, quali esafluoropropene, tetrafluoroetilene, trifluoroetilene.

17. Composizioni secondo la rivendicazione 1-16 in cui i polimeri termoplastici, preferibilmente i polimeri a base di TFE, possono essere modificati con diossoli (per)fluorurati.
18. Manufatto secondo le rivendicazioni 1-17 sottoposto a trattamento di annealing ad una temperatura inferiore di circa 10-20°C alla temperatura di fusione del plastomero per un tempo di circa 1-6 ore.
19. Manufatto secondo la rivendicazione 18 caratterizzata dal fatto che prima dell'annealing il manufatto è sottoposto ad irraggiamento secondo le rivendicazioni 4 e 5.
20. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-19 ottenibili miscelando i lattici dei componenti, ottenuti per polimerizzazione in emulsione o microemulsione, preferibilmente in microemulsione.
21. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-20 ottenibili mediante un'unico procedimento di polimerizzazione nel quale separatamente si ottengano i due componenti (a) e (b).
22. Composizioni ottenibili secondo il procedimento della rivendicazione 19 in cui viene aggiunto sotto forma di lattice un plastomero della stessa natura chimica della

fase plastomerica B dei componenti (a) e (b).

Milano, 15 DIC. 1997

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

