



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110573573 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201880027594.1

(22)申请日 2018.03.13

(30)优先权数据

62/471138 2017.03.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.10.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/056292 2018.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/167091 EN 2018.09.20

(71)申请人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司

地址 意大利米兰

(72)发明人 D.麦基尔罗伊 K.S.高塔姆

S.斯里尼瓦桑

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 李进 林毅斌

(51)Int.Cl.

*C08L 53/00*(2006.01)

*A44C 5/00*(2006.01)

*H01B 3/44*(2006.01)

*H04M 1/02*(2006.01)

*C08L 27/16*(2006.01)

权利要求书4页 说明书16页

(54)发明名称

包含半晶质VDF聚合物和氟化热塑性弹性体嵌段共聚物的组合物

(57)摘要

本发明涉及一种基于热塑性偏二氟乙烯(VDF)聚合物和热塑性氟化弹性体的氟聚合物组合物,其具有有利的性能,包括改进的在柔性与刚度之间的折衷,并且适合于值得注意地在制造移动电子装置的零件和附件中使用;一种制造所述组合物的方法;以及一种由所述组合物制造所述零件的方法,以及使用所述零件的移动电子装置。

1. 一种氟聚合物组合物[组合物(C)],所述组合物包含:

-至少一种热塑性弹性体[聚合物(F-TPE)],其包含:

(i) 至少一种由重复单元的序列组成的弹性体嵌段(A),所述序列包含衍生自至少一种氟化单体的重复单元,所述嵌段(A)具有如根据ASTM D3418确定的小于25°C的玻璃化转变温度,以及

(ii) 至少一种由重复单元的序列组成的热塑性嵌段(B),所述序列包含衍生自至少一种氟化单体的重复单元,

其中当根据ASTM D3418确定时,所述嵌段(B)的结晶度及其在该聚合物(F-TPE)中的重量分数使得为该聚合物(F-TPE)提供至多20J/g的熔化热( $\Delta H_f$ ),所述聚合物(F-TPE)的量为至少50%wt;

-至少一种热塑性偏二氟乙烯(VDF)聚合物[聚合物(F)],其包含衍生自VDF的重复单元,这些重复单元的量为相对于聚合物(F)的重复单元的总摩尔的至少85%摩尔,当根据ASTM D3418确定时,所述聚合物(F)具有至少25J/g的该聚合物(F-TPE)的熔化热( $\Delta H_f$ );以及任选地

-以至多25%wt的量的至少一种甲基丙烯酸甲酯聚合物[聚合物(M)],该%wt是指聚合物(F)、弹性体(F-TPE)和聚合物(M)的重量总和。

2. 组合物(C),其中该聚合物(F-TPE)包含以下项、优选由以下项组成:

-至少一种选自由以下项组成的组的弹性体嵌段(A):

(1) 由重复单元的序列组成的基于偏二氟乙烯(VDF)的弹性体嵌段( $A_{VDF}$ ),所述序列包含衍生自VDF的重复单元和衍生自至少一种不同于VDF的氟化单体的重复单元,所述不同于VDF的氟化单体典型地选自由以下项组成的组:

(a)  $C_2-C_8$ 全氟烯烃,如四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP);

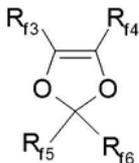
(b) 不同于VDF的含氢的 $C_2-C_8$ 氟烯烃,如氟乙烯、三氟乙烯(TrFE)、六氟异丁烯(HFIB)、具有式 $CH_2=CH-R_{f1}$ 的全氟烷基乙烯,其中 $R_{f1}$ 是 $C_1-C_6$ 全氟烷基;

(c)  $C_2-C_8$ 含氯和/或含溴的氟烯烃,如三氟氯乙烯(CTFE);

(d) 具有式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的全氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中 $R_{f1}$ 是 $C_1-C_6$ 全氟烷基,如 $CF_3$ (PMVE)、 $C_2F_5$ 或 $C_3F_7$ ;

(e) 具有式 $CF_2=CFOX_0$ 的全氟氧烷基乙烯基醚——其中 $X_0$ 是包含一个或多个醚氧原子的 $C_1-C_{12}$ 全氟氧烷基,值得注意地包括具有式 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ 的全氟甲氧基烷基乙烯基醚,其中 $R_{f2}$ 是 $C_1-C_3$ 全氟(氧)烷基,如 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2-O-CF_3$ 和 $-CF_3$ ;以及

(f) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



其中 $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$ 和 $R_{f6}$ 中的每一个彼此相同或不同,独立地是氟原子、任选地包含一个或多个氧原子的 $C_1-C_6$ 全氟(氧)烷基,如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 或 $-OCF_2CF_2OCF_3$ ;以及

(2) 由重复单元的序列组成的基于四氟乙烯(TFE)的弹性体嵌段( $A_{TFE}$ ),所述序列包含衍生自TFE的重复单元和衍生自至少一种不同于TFE的氟化单体的重复单元,所述氟化单体

典型地选自自由如以上定义的类别 (b)、(c)、(d)、(e) 的那些组成的组；

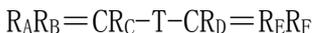
-至少一种由重复单元的序列组成的热塑性嵌段 (B)，所述序列包含衍生自至少一种氟化单体的重复单元。

3. 如权利要求2所述的组合物 (C)，其中该弹性体嵌段 (A) 是由重复单元的序列组成的嵌段 (A<sub>VDF</sub>)，该序列包含以下项、优选由以下项组成：相对于嵌段 (A<sub>VDF</sub>) 的序列的重复单元的总摩尔，

-按摩尔计从45%至80%的衍生自偏二氟乙烯 (VDF) 的重复单元，

-按摩尔计从5%至50%的衍生自至少一种不同于VDF的氟化单体的重复单元，

-任选地，按摩尔计最高达1.0%的衍生自至少一种具有下式的双-烯烃 (OF) 的重复单元：



其中R<sub>A</sub>、R<sub>B</sub>、R<sub>C</sub>、R<sub>D</sub>、R<sub>E</sub>和R<sub>F</sub>彼此相同或不同，选自由H、F、Cl、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>(全)氟烷基组成的组，并且T是任选地包含一个或多个醚氧原子的直链或支链C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基或亚环烷基，或是(全)氟聚氧亚烷基；以及

-任选地，按摩尔计最高达30%的衍生自至少一种氢化单体的重复单元。

4. 如前述权利要求中任一项所述的组合物 (C)，其中该嵌段 (B) 选自自由以下项组成的组：

-嵌段 (B<sub>VDF</sub>)，其由衍生自偏二氟乙烯和任选地一种或多种附加的不同于VDF的氟化单体例如HFP、TFE或CTFE以及任选地如以上详述的氢化单体例如(甲基)丙烯酸单体的重复单元的序列组成，其中衍生自VDF的重复单元的量是基于嵌段 (B<sub>VDF</sub>) 的重复单元的总摩尔的85至100%摩尔；

-嵌段 (B<sub>TFE</sub>)，其由衍生自四氟乙烯和任选地附加的不同于TFE的全氟化单体的重复单元的序列组成，其中衍生自TFE的重复单元的量是基于嵌段 (B) 的重复单元的总摩尔的75至100%摩尔；

-嵌段 (B<sub>E/(C)TFE</sub>)，其由衍生自乙烯的重复单元和衍生自可能与附加的单体组合的CTFE和/或TFE的重复单元的序列组成。

5. 如前述权利要求中任一项所述的组合物 (C)，其中聚合物 (F-TPE) 中嵌段 (A) 与嵌段 (B) 之间的重量比是95:5至65:35、优选90:10至70:30。

6. 如前述权利要求中任一项所述的组合物 (C)，其中当根据ASTM D3418确定时，嵌段 (B) 的结晶度及其在该聚合物 (F-TPE) 中的重量分数使得为该聚合物 (F-TPE) 提供至多20J/g、优选至多18J/g、更优选至多15J/g的熔化热；另一方面，聚合物 (F-TPE) 组合了热塑性和弹性体特征，以便具有一定的结晶度，提供了至少2.5J/g、优选至少3.0J/g的熔化热。

7. 如前述权利要求中任一项所述的组合物 (C)，其中该聚合物 (F) 是包含以下项的聚合物：

(a') 按摩尔计至少85%的衍生自偏二氟乙烯 (VDF) 的重复单元；

(b') 任选地按摩尔计从0.1%至15%、优选从0.1%至12%、更优选从0.1%至10%的衍生自不同于VDF的氟化单体的重复单元；以及

(c') 任选地按摩尔计从0.1%至5%、优选按摩尔计0.1%至3%、更优选按摩尔计0.1%至1%的衍生自一种或多种氢化共聚单体的重复单元，

所有上述按摩尔计%是指该聚合物(F)的重复单元的总摩尔。

8. 如权利要求7所述的组合物(C), 其中该聚合物(F)是基本上由以下项组成的聚合物:

(a') 按摩尔计至少85%的衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元;

(b') 任选地按摩尔计从0.1%至15%、优选从0.1%至12%、更优选从0.1%至10%的不同于VDF的氟化单体; 所述氟化单体优选地在下组中选择, 该组由以下项组成: 氟乙烯(VF<sub>1</sub>)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟甲基乙烯基醚(MVE)、三氟乙烯(TrFE) 以及其混合物,

所有上述按摩尔计%是指该聚合物(F)的重复单元的总摩尔。

9. 如前述权利要求中任一项所述的组合物(C), 其中聚合物(M)选自甲基丙烯酸甲酯的均聚物以及甲基丙烯酸甲酯和C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷基丙烯酸酯的共聚物, 其中这些共聚物的甲基丙烯酸甲酯含量是相对于聚合物(M)的总重量按重量计至少大约55%并且优选按重量计至少大约60%; 该含量总体上不超过按重量计大约90%; 在大多数情况下, 该含量不超过按重量计80%。

10. 如前述权利要求中任一项所述的组合物(C), 其中:

-相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量, 该组合物(C)中聚合物(F-TPE)的量是至少60%wt、最优选至少70%wt; 和/或有利地是至多97%wt、优选至多95%wt、更优选至多94%wt; 和/或

-相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量, 该组合物(C)中聚合物(F)的量是至少3%wt、优选至少5%wt、更优选至少6%wt; 和/或是至多50%wt、优选至多40%wt、更优选至多30%wt; 和/或

-相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量, 聚合物(M)的量是至多25%wt、优选至多20%wt、更优选至多15%wt。

11. 如权利要求10所述的组合物(C), 该组合物(C)不包含任何聚合物(M)并且包含:

-从50至97%wt、优选从60至95%wt、更优选从70至94%wt的聚合物(F-TPE), 以及

-从3至50%wt、优选从5至40%wt、更优选从6至30%wt的聚合物(F),

其中%wt是相对于聚合物(F-TPE)和聚合物(F)的总重量来定义的。

12. 如权利要求10所述的组合物(C), 所述组合物(C)包含: 相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量,

-从50至96%wt、优选从60至92%wt、更优选从70至89%wt的聚合物(F-TPE);

-从3至45%wt、优选从5至35%wt、更优选从6至25%wt的聚合物(F); 以及

-从1至25%wt、优选从3至20%wt、更优选从5至15%wt的聚合物(M)。

13. 一种制造如权利要求1至12中任一项所述的组合物(C)的方法, 其中该方法包括至少一个混合聚合物(F)、聚合物(F-TPE)、以及可能的聚合物(M)的步骤。

14. 一种制造成型零件的方法, 所述方法包括对如权利要求1至12中任一项所述的组合物(C)进行模制, 其中所述模制通过压缩模制、挤出模制、注射模制、和传递模制中的至少一种来进行。

15. 一种由如权利要求1至12中任一项所述的组合物(C)制成的成型零件, 其中所述成型零件是旨在连接到移动电子装置的外围设备、附件和装置中的至少一种的部件。

16. 如权利要求15所述的成型零件, 其选自自由以下项组成的组:

- 旨在用于将电子装置固定到人体特定部位的腕带、胸带和其他附加物；
- 信号传输缆线的部件，包括用于传输/接收在声学系统或成像系统中产生的电信号的缆线；
- 设计用于接纳并且容纳便携式电子装置的保护罩壳；
- 耳塞的部件，包括旨在连接到便携式电子装置的那些。

## 包含半晶质VDF聚合物和氟化热塑性弹性体嵌段共聚物的组合物

[0001] 本申请要求于2017年3月14日提交的美国临时申请号US 62/471138的优先权,出于所有目的将该申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种氟聚合物组合物,其具有有利的性能,包括改进的在柔性与刚度之间的折衷,并且适合于值得注意地在制造移动电子装置的零件和附件中使用;一种制造所述组合物的方法;以及一种由所述组合物制造所述零件的方法,以及使用所述零件的移动电子装置。

### 背景技术

[0003] 当今,移动电子装置(如移动电话、个人数码助理(PDA)、笔记本电脑、MP3播放器、心率监控器等等)在世界各地广泛使用。为了甚至更具便携性和便利性,移动电子装置变得越来越小并且越来越轻,而同时变得越来越能够执行更先进的功能和补充连接服务以及外围设备,这都是由于装置和网络系统的发展。

[0004] 已经开发了腕带、胸带和其他附加物用于将电子装置固定到人体的特定部位。大多数情况下,这些由弹性体聚合物材料制成。例如,腕带已经例如在EP 2468127 B(BIWI S.A.)中披露,其涉及由包含弹性体基质的组合物制成的珠宝物品,该弹性体基质具有分散于其中的选自由微纤维、聚四氟乙烯纳米颗粒、及其混合物组成的组的增强填充剂;类似地,GB 2460890(最终有限公司(EVENTUAL LTD))披露了一种带,该带包括安置电子标签的防护部分以及形成被人佩戴的带的第二部分,其中该带材料可以是弹性体材料如橡胶、特别是硅酮橡胶,并且该防护部分可以是由金属或尼龙制成的。

[0005] 此外,用于传输/接收在声学系统或成像系统中产生的电信号的信号传输缆线可以连接到便携式电子产品上,以与耳机、头戴式耳机、扬声器或图像显示装置一起使用。所有这些缆线都有外部护套,该外部护套也被称为“缆线夹套”或“最外层涂层”,该外部护套包围缆线的所有部件并且保护它们免受外部环境的影响,而同时它提供了易于操作、灵活性和机械强度。这种类型的缆线已经例如在US 2014041897(卓英社股份有限公司(JOINSET CO.LTD.))和US 2011051973(清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY),鸿海精密工业股份有限公司(HON HAI PRECISION INDUSTRY CO.,LTD))中披露。

[0006] 此外,已经设计了解决方案以保护便携式电子装置并且基于被设计用于接纳并且容纳它们的保护罩壳来承受频繁使用(包括掉落和冲击)的严格性。

[0007] 用于便携式电子装置的罩壳已经披露于若干专利和专利申请中,例如像WO 2011/053740(BENLKIN INTERNATION, INC.)、WO 2013/043462(SPECULATIVE PRODUCT DESIGN, LLC.)、WO 2014/145262(MAV IP LLC.)和US 2015097009(THULE ORGANIZATION SOLUTIONS, INC.)。用于便携式电子装置的罩壳典型地由氢化热塑性聚氨酯聚合物制成,因为它们的耐久性、橡胶行为和抗撕裂性,但是也追求基于硅橡胶或烃橡胶的解决方案。

[0008] 虽然传统头戴式耳机具有相对大的耳杯,但称为耳塞的较小头戴式耳机已成为电子装置用户播放音频的选择的解决方案。这些耳塞具有弹性体耳承,其承载在用户耳道内适合的扬声器。这些零件需要是足够耐久的以承受粗暴的处理,并且还具具有佩戴舒适性和明显的防沾染性能。

[0009] 虽然如以上列举的通常连接到移动电子产品上的所有这些不同零件、附件和装置可被视为不同且不连接,但它们对用于其制造的材料共用非常类似的要求。材料应易于可加工成复杂的几何形状零件,应确保部件之间的电绝缘/电屏障,应提供出色的耐久性和耐磨性,应使不受限的美学可能性成为可能(由于其可着色性),应被赋予出色的气候/沾染保护,并且还应具有出色的机械特性/柔性平衡。

[0010] 此外,虽然已发现使用橡胶(例如硅酮橡胶),但它们也具有其固有的热固性特征的缺点,因此使得典型的容易的热塑性塑料加工成为不可能,需要延长的固化时间,并且导致废料和装饰物(这些不能进行再加工)的损失。

[0011] 正在进行提供能够处理此使用领域中所有上述要求的材料的努力,并且虽然已经尝试了基于各种塑料的解决方案,但仍需要持续改进以达到未满足的挑战。

## 发明内容

[0012] 在此框架内,本发明目的是提供一种基于氟化聚合物的特定组合的解决方案,并且更具体地,某些氟化热塑性弹性体和某些热塑性氟聚合物的组合,目的是实现良好的刚度/柔性特性折衷,还维持氟化热塑性弹性体的所有有利行为。

[0013] 更具体地,在第一方面,本发明涉及一种氟聚合物组合物[组合物(C)],所述组合物包含:

-至少一种热塑性弹性体[聚合物(F-TPE)],其包含:

(i) 至少一种由重复单元的序列组成的弹性体嵌段(A),所述序列包含衍生自至少一种氟化单体的重复单元,所述嵌段(A)具有如根据ASTM D3418确定的小于25°C的玻璃化转变温度,以及

(ii) 至少一种由重复单元的序列组成的热塑性嵌段(B),所述序列包含衍生自至少一种氟化单体的重复单元,

其中当根据ASTM D3418确定时,所述嵌段(B)的结晶度及其在该聚合物(F-TPE)中的重量分数使得为该聚合物(F-TPE)提供至多20J/g的熔化热( $\Delta H_f$ );

-至少一种热塑性偏二氟乙烯(VDF)聚合物[聚合物(F)],其包含衍生自VDF的重复单元,这些重复单元的量相对于聚合物(F)的重复单元的总摩尔的至少85%摩尔,当根据ASTM D3418确定时,所述聚合物(F)具有至少25J/g的该聚合物(F-TPE)的熔化热( $\Delta H_f$ );以及任选地

-以至多25%wt的量的至少一种甲基丙烯酸甲酯聚合物[聚合物(M)],

该%wt是指聚合物(F)、弹性体(F-TPE)和聚合物(M)的重量总和。

[0014] 本申请人已经出人意料地发现,由于如以上详述的聚合物(F-TPE)和聚合物(F)的特性的组合,如以上详述的组合物(C)提供了使得这些组合物特别适于制造旨在与移动电子装置连接使用的不同的零件、附件和装置的特性的特别有利的组合。特别地,由于如以上详述的聚合物(F-TPE)和聚合物(F)的互相混合,由所述组合物(C)制成的零件具有在整个

组成范围内可以容易地调节(取决于目标用途)的机械特性、耐久性和耐磨性以及弹性体特征的出色的平衡,并且同时具有改进的耐沾染性,即使在延长使用和暴露于正常家庭环境的典型沾染剂之后也提供无与伦比的美学外观。

### 具体实施方式

[0015] 氟化热塑性弹性体[聚合物(F-TPE)]

[0016] 为了本发明的目的,术语“弹性体”当与“嵌段(A)”结合使用时特此旨在表示这样的聚合物链段,该聚合物链段当单独采用时是基本上无定形的,也就是说,具有如根据ASTM D3418测量的小于2.0J/g、优选小于1.5J/g、更优选小于1.0J/g的熔化热。

[0017] 为了本发明的目的,术语“热塑性”当与“嵌段(B)”结合使用时特此旨在表示这样的聚合物链段,该聚合物链段当单独采用时是半晶质的,并且具有可检测的熔点,具有如根据ASTM D3418测量的超过10.0J/g的相关联的熔化热。

[0018] 本发明的组合物(C)的氟化热塑性弹性体有利地是嵌段共聚物,所述嵌段共聚物典型地具有包含至少一个与至少一个嵌段(B)交替的嵌段(A)的结构,也就是说所述氟化热塑性弹性体典型地包含一个或多个类型(B)-(A)-(B)的重复结构,优选由其组成。总体上,聚合物(F-TPE)具有类型(B)-(A)-(B)的结构,即包含具有在两端处与侧嵌段(B)连接的两端的中心嵌段(A)。

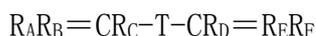
[0019] 可替代地,嵌段(A)通常被称为软嵌段(A);可替代地,嵌段(B)通常被称为硬嵌段(B)。

[0020] 术语“氟化单体”特此旨在表示包含至少一个氟原子的烯键式不饱和单体。

[0021] 氟化单体可进一步包含一个或多个其他卤素原子(Cl、Br、I)。

[0022] 一个或多个嵌段(A)和(B)中的任一个可进一步包含衍生自至少一种氢化单体的重复单元,其中术语“氢化单体”旨在表示包含至少一个氢原子并且不含氟原子的烯键式不饱和单体。

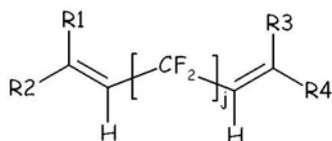
[0023] 弹性体嵌段(A)可进一步包含衍生自至少一种具有下式的双-烯烃[双-烯烃(OF)]的重复单元:



其中 $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_C$ 、 $R_D$ 、 $R_E$ 和 $R_F$ 彼此相同或不同,选自由H、F、 $C_1$ - $C_5$ 烷基和 $C_1$ - $C_5$ (全)氟烷基组成的组,并且T是任选地包含一个或多于一个醚氧原子、优选至少部分氟化的直链或支链 $C_1$ - $C_{18}$ 亚烷基或亚环烷基,或是(全)氟聚氧亚烷基。

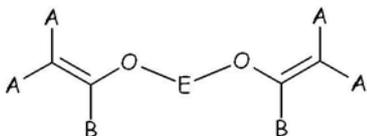
[0024] 双-烯烃(OF)优选选自由具有式(OF-1)、(OF-2)和(OF-3)中任一项的那些组成的组:

(OF-1)

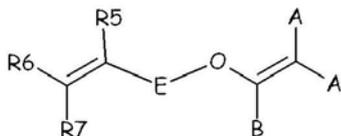


其中j是包括在2与10之间、优选在4与8之间的整数,并且 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 彼此相同或不同,选自由H、F、 $C_1$ - $C_5$ 烷基和 $C_1$ - $C_5$ (全)氟烷基组成的组;

(OF-2)



其中每个A彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自由H、F和Cl组成的组;每个B彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自由H、F、Cl和 $OR_B$ 组成的组,其中 $R_B$ 是可以部分、基本上或完全氟化或氯化的支链或直链烷基,E是任选氟化的可以插入有醚键的具有2至10个碳原子的二价基团;优选E是 $-(CF_2)_m-$ 基团,其中m是包括在3与5之间的整数;优选的(OF-2)类型的双-烯烃是 $F_2C=CF-O-(CF_2)_5-O-CF=CF_2$ ;



其中E、A和B具有与以上定义的相同的含义, $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 彼此相同或不同,选自由H、F、 $C_1$ - $C_5$ 烷基以及 $C_1$ - $C_5$ (全)氟烷基组成的组。

[0025] 如果嵌段(A)由进一步包含衍生自至少一种双-烯烃(OF)的重复单元的重复单元序列组成,则所述序列典型地包含以基于嵌段(A)的重复单元的总摩尔包括在按摩尔计0.01%与1.0%之间、优选在按摩尔计0.03%与0.5%之间、更优选在按摩尔计0.05%与0.2%之间的量的衍生自所述至少一种双-烯烃(OF)的重复单元。

[0026] 聚合物(F-TPE)典型地包含以下项、优选由以下项组成:

-至少一种选自由以下项组成的组的弹性体嵌段(A):

(1) 由重复单元的序列组成的基于偏二氟乙烯(VDF)的弹性体嵌段( $A_{VDF}$ ),所述序列包含衍生自VDF的重复单元和衍生自至少一种不同于VDF的氟化单体的重复单元,所述不同于VDF的氟化单体典型地选自由以下项组成的组:

(a)  $C_2$ - $C_8$ 全氟烯烃,如四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP);

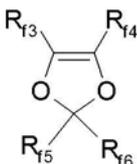
(b) 不同于VDF的含氢的 $C_2$ - $C_8$ 氟烯烃,如氟乙烯、三氟乙烯(TrFE)、六氟异丁烯(HFIB)、具有式 $CH_2=CH-R_{f1}$ 的全氟烷基乙烯,其中 $R_{f1}$ 是 $C_1$ - $C_6$ 全氟烷基;

(c)  $C_2$ - $C_8$ 含氯和/或含溴的氟烯烃,如三氟氯乙烯(CTFE);

(d) 具有式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的全氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中 $R_{f1}$ 是 $C_1$ - $C_6$ 全氟烷基,如 $CF_3$ (PMVE)、 $C_2F_5$ 或 $C_3F_7$ ;

(e) 具有式 $CF_2=CFOX_0$ 的全氟氧烷基乙烯基醚——其中 $X_0$ 是包含一个或多于一个醚氧原子的 $C_1$ - $C_{12}$ 全氟氧烷基,值得注意地包括具有式 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ 的全氟甲氧基烷基乙烯基醚,其中 $R_{f2}$ 是 $C_1$ - $C_3$ 全氟(氧)烷基,如 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2-O-CF_3$ 和 $-CF_3$ ;以及

(f) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



其中 $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$ 和 $R_{f6}$ 中的每一个彼此相同或不同,独立地是氟原子、任选地包含一个或多个氧原子的 $C_1$ - $C_6$ 全氟(氧)烷基,如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 或 $-OCF_2CF_2OCF_3$ ;以及

(2) 由重复单元的序列组成的基于四氟乙烯(TFE)的弹性体嵌段( $A_{TFE}$ ),所述序列包含

衍生自TFE的重复单元和衍生自至少一种不同于TFE的氟化单体的重复单元,所述氟化单体典型地选自自由如以上定义类别(b)、(c)、(d)、(e)的那些组成的组;

-至少一种由重复单元的序列组成的热塑性嵌段(B),所述序列包含衍生自至少一种氟化单体的重复单元。

[0027] 一个或多个嵌段(A<sub>VDF</sub>)和(A<sub>TFE</sub>)中的任一个可进一步包含衍生自至少一种氢化单体的重复单元,该至少一种氢化单体可选自自由以下项组成的组:C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>非氟化烯烃,如乙烯、丙烯或异丁烯,并且可以进一步包含衍生自至少一种如以上详述的双-烯烃(OF)的重复单元。

[0028] 优选地弹性体嵌段(A)是如以上详述的嵌段(A<sub>VDF</sub>),所述嵌段(A<sub>VDF</sub>)典型地由重复单元的序列组成,该序列包含以下项、优选由以下项组成:相对于嵌段(A<sub>VDF</sub>)的序列的重复单元的总摩尔,

-按摩尔计从45%至80%的衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元,

-按摩尔计从5%至50%的衍生自至少一种不同于VDF的氟化单体的重复单元,

-任选地,按摩尔计最高达1.0%的衍生自至少一种如以上详述的双-烯烃(OF)的重复单元;以及

-任选地,按摩尔计最高达30%的衍生自至少一种氢化单体的重复单元。

[0029] 嵌段(B)可以由重复单元的序列组成,所述序列包含:

-衍生自一种或多于一种氟单体的重复单元,该氟单体优选选自自由以下项组成的组:

(a) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>全氟烯烃,如四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP);

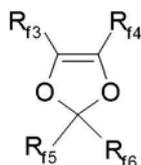
(b) 含氢的C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>氟烯烃,如偏二氟乙烯(VDF)、氟乙烯、三氟乙烯(TrFE)、六氟异丁烯(HFIB)、具有式CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>f1</sub>的全氟烷基乙烯,其中R<sub>f1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>全氟烷基;

(c) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>含氯和/或含溴的氟烯烃,如三氟氯乙烯(CTFE);

(d) 具有式CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1</sub>的全氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中R<sub>f1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>全氟烷基,如CF<sub>3</sub>(PMVE)、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>或C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>;

(e) 具有式CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>0</sub>的全氟氧烷基乙烯基醚——其中X<sub>0</sub>是包含一个或多于一个醚氧原子的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>全氟氧烷基,值得注意地包括具有式CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OR<sub>f2</sub>的全氟甲氧基烷基乙烯基醚,其中R<sub>f2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>全氟(氧)烷基,如-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>3</sub>和-CF<sub>3</sub>;以及

(f) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



其中R<sub>f3</sub>、R<sub>f4</sub>、R<sub>f5</sub>和R<sub>f6</sub>中的每一个彼此相同或不同,独立地是氟原子、任选地包含一个或多个氧原子的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>全氟(氧)烷基,如-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、-OCF<sub>3</sub>或-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>;以及

-任选地,衍生自一种或多于一种如以上详述的氢化单体,值得注意地包括乙烯、丙烯、(甲基)丙烯酸单体、苯乙烯单体的重复单元。

[0030] 更具体地,嵌段(B)可以选自自由以下项组成的组:

-嵌段(B<sub>VDF</sub>),其由衍生自偏二氟乙烯和任选地一种或多于一种附加的不同于VDF的氟化单体例如HFP、TFE或CTFE以及任选地如以上详述的氢化单体例如(甲基)丙烯酸单体的重

复单元的序列组成,其中衍生自VDF的重复单元的量是基于嵌段(B<sub>VDF</sub>)的重复单元的总摩尔的85至100%摩尔;

-嵌段(B<sub>TFE</sub>),其由衍生自四氟乙烯和任选地附加的不同于TFE的全氟化单体的重复单元的序列组成,其中衍生自TFE的重复单元的量是基于嵌段(B)的重复单元的总摩尔的75至100%摩尔;

-嵌段(B<sub>E/(C)TFE</sub>),其由衍生自乙烯的重复单元和衍生自可能与附加的单体组合的CTFE和/或TFE的重复单元的序列组成。

[0031] 在氟化热塑性弹性体中的嵌段(A)与嵌段(B)之间的重量比率典型地包括在95:5与10:90之间。

[0032] 根据某些优选的实施例,聚合物(F-TPE)包含主要量的嵌段(A);根据这些实施例,在本发明的方法中使用的聚合物(F-TPE)的特征在于95:5至65:35、优选90:10至70:30的在嵌段(A)与嵌段(B)之间的重量比率。

[0033] 当根据ASTM D3418确定时,嵌段(B)的结晶度及其在聚合物(F-TPE)中的重量分数使得为聚合物(F-TPE)提供至多20J/g、优选至多18J/g、更优选至多15J/g的熔化热( $\Delta H_f$ );另一方面,聚合物(F-TPE)组合了热塑性和弹性体特征,以便具有一定的结晶度,提供了至少2.5J/g、优选至少3.0J/g的熔化热。

[0034] 优选的聚合物(F-TPE)是包含以下项的那些:

- 至少一种如以上详述的弹性体嵌段(A<sub>VDF</sub>),以及
- 至少一种如以上详述的热塑性嵌段(B<sub>VDF</sub>),并且

其中当根据ASTM D3418确定时,所述嵌段(B)的结晶度及其在该聚合物(F-TPE)中的重量分数使得为该聚合物(F-TPE)提供至多15J/g的熔化热。

[0035] 聚合物(F)

[0036] 表述偏二氟乙烯聚合物和聚合物(F)在本发明的框架内使用,用于指示基本上由重复单元构成的聚合物,按摩尔计超过85%的所述重复单元衍生自偏二氟乙烯(VDF)。

[0037] 聚合物(F)具有实质结晶特征,并且当根据ASTM D3418确定时,具有超过25J/g、优选超过27J/g、更优选超过30J/g的熔化热( $\Delta H_f$ )。

[0038] 偏二氟乙烯聚合物[聚合物(F)]优选是包含以下项的聚合物:

- (a') 按摩尔计至少85%的衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元;
- (b') 任选地按摩尔计从0.1%至15%、优选从0.1%至12%、更优选从0.1%至10%的衍生自不同于VDF的氟化单体的重复单元;以及
- (c') 任选地按摩尔计从0.1%至5%、优选按摩尔计0.1%至3%、更优选按摩尔计0.1%至1%的衍生自一种或多种氢化共聚单体的重复单元,

所有上述按摩尔计%是指该聚合物(F)的重复单元的总摩尔。

[0039] 所述氟化单体有利地在下组中选择,该组由以下项组成:氟乙烯(VF<sub>1</sub>);三氟乙烯(VF<sub>3</sub>);三氟氯乙烯(CTFE);1,2-二氟乙烯;四氟乙烯(TFE);六氟丙烯(HFP);全氟(烷基)乙烯基醚,如全氟(甲基)乙烯基醚(PMVE)、全氟(乙基)乙烯基醚(PEVE)和全氟(丙基)乙烯基醚(PPVE);全氟(1,3-间二氧杂环戊烯);全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)(PDD)。优选地,有可能的附加的氟化单体选自三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟乙烯(VF<sub>3</sub>)以及四氟乙烯(TFE)。

[0040] 所述一种或多种氢化共聚单体的选择不是特别受限的；可以使用 $\alpha$ -烯烃、(甲基)丙烯酸单体、乙烯基醚单体、苯乙烯单体；然而，为了优化耐化学性，其中该聚合物(F)基本上不含衍生自所述一种或多种氢化共聚单体的重复单元的实施例是优选的。

[0041] 因而，偏二氟乙烯聚合物[聚合物(F)]更优选是一种聚合物，该聚合物主要由以下项组成：

(a') 按摩尔计至少85%的衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元；

(b') 任选地按摩尔计从0.1%至15%、优选从0.1%至12%、更优选从0.1%至10%的不同于VDF的氟化单体；所述氟化单体优选地在下组中选择，该组由以下项组成：氟乙烯(VF<sub>1</sub>)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、全氟甲基乙烯基醚(MVE)、三氟乙烯(TrFE)以及其混合物，

所有上述按摩尔计%是指该聚合物(F)的重复单元的总摩尔。

[0042] 除了所述重复单元，缺陷、端链、杂质、链倒置或分支和类似情况可以额外地存在于聚合物(F)中，而这些成分基本上不改变聚合物(F)的行为和特性。

[0043] 作为在本发明中有用的聚合物(F)的非限制性实例，可以值得注意地提及VDF的均聚物、VDF/TFE共聚物、VDF/TFE/HFP共聚物、VDF/TFE/CTFE共聚物、VDF/TFE/TrFE共聚物、VDF/CTFE共聚物、VDF/HFP共聚物、VDF/TFE/HFP/CTFE共聚物等。

[0044] VDF均聚物对于用作在组合物(C)中的聚合物(F)是特别有利的。

[0045] 聚合物(F)的熔体指数在根据在230°C下在2.16kg的活塞负荷下进行的ASTM测试号1238测量时有利地是至少0.01g/10min、优选至少0.05g/10min、更优选至少0.1g/10min并且有利地小于50g/10min、优选小于30g/10min、更优选小于20g/10min。

[0046] 聚合物(F)的熔体指数在根据在230°C下在5kg的活塞负荷下进行的ASTM测试号1238测量时有利地是至少1g/10min、优选至少2g/10min、更优选至少5g/10min并且有利地小于70g/10min、优选小于50g/10min、更优选小于40g/10min。

[0047] 聚合物(F)有利地具有在根据ASTM D 3418通过DSC以10°C/min的加热速率测定时有利地至少120°C、优选至少125°C、更优选至少130°C并且至多190°C、优选至多185°C、更优选至多180°C的熔点(T<sub>m2</sub>)。

[0048] 聚合物(M)

[0049] 关于表述“甲基丙烯酸甲酯聚合物”或“聚合物(M)”，在此使用这些术语来表示甲基丙烯酸甲酯均聚物和甲基丙烯酸甲酯共聚物，这些共聚物具有占优势的甲基丙烯酸甲酯含量以及小量的选自(甲基)丙酸烷基酯、丙烯腈、丁二烯、苯乙烯和异戊二烯的其他单体。

[0050] 用甲基丙烯酸甲酯的均聚物以及甲基丙烯酸甲酯和C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷基丙烯酸酯的共聚物获得了有利的结果。用甲基丙烯酸甲酯的均聚物以及甲基丙烯酸甲酯和C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烷基丙烯酸酯例如相丙烯酸丁酯的共聚物获得出色的结果。这些共聚物的甲基丙烯酸甲酯含量一般是按重量计至少大约55%，并且优选按重量计至少大约60%。相对于聚合物(M)的总重量，该含量总体上不超过按重量计大约90%；在大多数情况下，该含量不超过按重量计80%。

[0051] 有利地，聚合物(M)可以含有聚合物(M)的按重量计0至20百分比并且优选5至15百分比的丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯中至少一种。

[0052] 聚合物(M)可以被官能化，也就是说，它含有例如酸、酰氯、醇或酸酐官能团。这些官能团可以通过接枝或通过共聚被引入。有利地，这是由该丙烯酸共聚单体提供的酸官能

团。两个相邻的丙烯酸官能团可以丢失水以形成酸酐。官能团的比例可以是在0与15之间的重量百分比的含有任选的官能团的聚合物(M)。

[0053] 聚合物(M)有利地具有在根据ASTM D 3418测量时至少80°C、优选至少85°C、更优选至少100°C的玻璃化转变温度。

[0054] 根据某些优选的实施例,聚合物(M)是聚甲基丙烯酸甲酯均聚物。

[0055] 组合物(C)

[0056] 组合物(C)包含作为主要组分的聚合物(F-TPE),也就是说,相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量,组合物(C)中聚合物(F-TPE)的量总体上是至少50%wt、优选至少60%wt、最优选至少70%wt;和/或有利地是至多97%wt、优选至多95%wt、更优选至多94%wt。

[0057] 相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量,该组合物(C)中聚合物(F)的量是至少3%wt、优选至少5%wt、更优选至少6%wt;和/或是至多50%wt、优选至多40%wt、更优选至多30%wt。

[0058] 然而,如所解释的,组合物(C)中聚合物(M)的存在不是强制性的,也就是说其量可以为零,聚合物(M)的量的上限总体上如下文所限定:相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量,组合物(C)中聚合物(M)的量总体上是至多25%wt、优选至多20%wt、更优选至多15%wt。

[0059] 根据某些实施例,组合物(C)不包含任何如以上详述的聚合物(M)。根据这些实施例,优选的组合物(C)包含:

- 从50至97%wt、优选从60至95%wt、更优选从70至94%wt的聚合物(F-TPE),以及
  - 从3至50%wt、优选从5至40%wt、更优选从6至30%wt的聚合物(F),
- 其中%wt是相对于聚合物(F-TPE)和聚合物(F)的总重量来定义的。

[0060] 根据某些其他实施例,聚合物(M)存在于组合物中。根据这些实施例,优选的组合物(C)包含,相对于聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的总重量:

- 从50至96%wt、优选从60至92%wt、更优选从70至89%wt的聚合物(F-TPE);
- 从3至45%wt、优选从5至35%wt、更优选从6至25%wt的聚合物(F);以及
- 从1至25%wt、优选从3至20%wt、更优选从5至15%wt的聚合物(M)。

[0061] 除聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和可能的聚合物(M)之外,组合物(C)可以进一步包含一种或多种添加剂,值得注意地一种或多种选自颜料、加工助剂、增塑剂、稳定剂、脱模剂等组成的组的添加剂。

[0062] 当存在时,添加剂总体上以每100重量份的聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)不超过10份、优选不超过5份的量包含在组合物(C)中。

[0063] 优选的实施例是其中组合物(C)由聚合物(F)、聚合物(F-TPE)、聚合物(M)以及任选地每100重量份的聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)从0至10重量份的一种或多种一种添加剂组成的那些。

[0064] 为了式样美观,一般应理解,组合物将包含至少一种选自颜料的添加剂。

[0065] 在组合物(C)中有用的颜料总体上选自氧化物、硫化物、氢氧化物、硅酸盐、硫酸盐、钛酸盐、磷酸盐、碳酸盐以及它们的混合物。

[0066] 在以提供白色零件为目的时,在组合物(C)中白色无机颜料是优选的。

[0067] 在适合本发明的组合物的白色颜料中,可以提及TiO<sub>2</sub>颜料(例如,金红石、锐钛矿)、氧化锌(ZnO)颜料(例如,锌白、中国白或者锌花)、硫化锌(ZnS)颜料、锌钡白(由硫化锌和硫酸钡制成的混合颜料)颜料、铅白颜料(碱式碳酸铅)、硫酸钡、以及通过将上述颜料涂覆在合适的无机载体(例如,硅酸盐、硅酸铝盐、云母以及类似物)上而获得的对应的络合颜料。

[0068] 特别优选的颜料是已经被证明生产的氧化锌和硫化锌颜料,其在结合入组合物(C)中时,模制零件具有出色的白度。

[0069] 如以上所述,在某些情况中,可能合适的是与以上提及的任何白色颜料组合加入小量的彩色颜料以便针对目标白色调整色坐标,和/或出于任何其他原因降低黄度。

[0070] 组合物(C)中有用的彩色颜料值得注意地包括或将包含以下项的一种或多种:从美国俄亥俄州辛辛那提(Cincinnati, Ohio, USA)的谢泼德色彩公司(Shepard Color Company)可获得的美术蓝(Artic blue) #3、黄玉蓝(Topaz blue) #9、奥林匹克蓝(Olympic blue) #190、翠鸟蓝(Kingfisher blue) #211、海军蓝(Ensign blue) #214、黄褐色(Russet brown) #24、核桃褐色(Walnut brown) #10、金褐色(Golden brown) #19、巧克力棕色(Chocolate brown) #20、铁矿石褐色(Ironstone brown) #39、蜜黄色(Honey yellow) #29、舍伍德绿(Sherwood green) #5、以及烟黑(Jet black) #1;从美国俄亥俄州克利夫兰市(Cleveland, Ohio, USA)的菲柔公司(Ferro Corp.)可获得的黑色F-2302、蓝色V-5200、宝石绿(turquoise) F-5686、绿色F-5687、褐色F-6109、浅黄F-6115、栗褐色(chestnut brown) V-9186、以及黄色V-9404,从美国新泽西州爱迪生市(New Jersey, USA)的恩格尔哈德工业公司(Englehard Industries)可获得的METEOR<sup>®</sup> 颜料;从好利得颜料国际公司(Hollidays Pigments International)可商购的群青蓝(ultramarine blue) #54、群青紫(ultramarine violet) #5012。

[0071] 在此背景下,因此,优选的实施例是其中组合物(C)由聚合物(F)、聚合物(F-TPE)、聚合物(M)以及每100重量份的聚合物(F)、聚合物(F-TPE)、聚合物(M)从0.01至10重量份的一种或多种添加剂组成的那些,所述添加剂的至少一种是如以上详述的颜料,所述至少一种颜料以每100重量份的聚合物(F)、聚合物(F-TPE)、和聚合物(M)从0.01至5、优选从0.01至3重量份的量使用。

[0072] 本发明进一步涉及一种制造如以上详述的组合物(C)的方法。

[0073] 该方法总体上有利地包括至少一个混合聚合物(F)、聚合物(F-TPE)、以及可能的聚合物(M)的步骤。可以使用标准混合装置进行混合;一般以熔融的形式混合聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)(当存在时);然而,还可以实践其中将聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)(当存在时)在胶乳形式下混合并且然后共凝结的方法和/或其中将聚合物(F)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)(当存在时)在适当溶剂中作为溶液或作为粉末混合的方法。

[0074] 一般使用挤出机装置完成熔融状态下的混合,其中双螺杆挤出机是优选的。

[0075] 因此,在粒料形式下制造组合物(C)是通常的做法。

[0076] 可以对组合物(C)进行模制以提供成型零件。用于模制的技术不是特别受限的;可以有利地施加包括以熔融/软化形式使组合物(C)成形的标准技术,并且值得注意地包括压缩模制、挤出模制、注射模制、传递模制等。

[0077] 本发明的又一个实施例是一种制造成型零件的方法,所述方法包括模制如以上详述的组合物(C)。

[0078] 然而,一般应理解,尤其在所述成型零件具有复杂的设计时,注射模制技术是最通用并且被广泛使用。

[0079] 根据此技术,使用活塞或螺旋式柱塞来使呈其熔融状态的组合物(C)的一部分进入到模腔内,其中组合物(C)凝固为符合该模具的轮廓的形状。然后,打开模具并且向前驱动合适的装置(例如一系列销、套筒、脱模机等)以使该制品脱模。然后,关闭模具并且重复该过程。

[0080] 在本发明的另一个实施例中,可以使用以下步骤:机加工由组合物(C)制成的标准成型制品,以便获得具有与所述标准成型制品不同的尺寸和形状的所述零件。所述标准形状的制品的非限制性实例值得注意地包括板、棒、厚片等。所述标准形状的零件可以由聚合物组合物(C)的值得注意地包括挤出或注射模制的任何加工技术得到。

[0081] 然而,尤其是当目标成型零件是经涂覆导线或一束导线时,组合物(C)可以通过挤压技术成型为护套或夹套形式。

[0082] 然而,无论哪种加工技术,应理解,组合物(C)的整体热塑性塑料特征使能够再循环和再加工废料和装饰物。

[0083] 另一方面,还涵盖了其中成型零件经受导致组合物(C)至少部分固化或交联的条件的实施例。

[0084] 本发明的又其他目的是由本发明的组合物(C)制成的成型零件。本发明的成型零件有利地是旨在连接到移动电子装置的不同的外围设备、附件和装置的部件。

[0085] 所述成型零件可以值得注意地是已经开发的用于将电子装置固定到人体的特定部位的腕带、胸带和其他附加物。

[0086] 所述成型零件可以是例如用于传输/接收在声学系统或成像系统中产生的电信号的信号传输缆线的部件,其可以连接到便携式电子产品上,以与耳机、头戴式耳机、扬声器或图像显示装置一起使用。所述成型零件可以值得注意地是所述信号传输缆线的缆线夹套或最外层涂层,其有利地包围缆线的所有部件并且保护它们免受外部环境的影响,而同时它提供了易于操作、灵活性和机械强度。

[0087] 然而,成型零件可以是设计用于接纳并且容纳便携式电子装置的保护罩壳。

[0088] 另外,成型零件可以是耳塞的部件,包括旨在连接到便携式电子装置的那些。

[0089] 如果通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请、以及公开物的披露内容与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0090] 现在将参照以下的实例对本发明进行说明,其目的仅仅是说明性的而且并非旨限制本发明的范围。

[0091] 原材料

[0092] **SOLEF<sup>®</sup>** 6008/0001PVDF是从苏威特种聚合物公司(Solvay Specialty Polymers)可商购的具有约5.5至11g/10min的熔体流动速率(在230°C/2.16kg下,ASTM D1238)、16至30g/10min的熔体流动速率(230°C/5kg)、约63J/g的熔化热( $\Delta H_f$ )的低粘度PVDF均聚物(6008,在下文中)。

[0093] **OPTIX®** CA51PMMA是从Plaskolite股份有限公司可商购的具有约15.0g/10min的溶体流动速率(230℃/3.8kg, ASTM D1238)的聚甲基丙烯酸甲酯均聚物(CA51,在下文中)。

[0094] **SACHTOLITH®** HD-S白色颜料是合成的、微粉化的、有机涂覆的ZnS(ZnS:>98%wt,主要是ZnS的多晶的纤锌矿形式);其是从莎哈利本化学有限公司(Sachtleben Chemie GmbH)可商购的(ZnS,在下文中)。

[0095] 制备实例

[0096] 制备实例1:聚合物F-TPE-1的制造

PVDF-P(VDF-HFP)-PVDF(P(VDF-HFP)VDF:按摩尔计78.5%,HFP:按摩尔计21.5%)

在配备有以72rpm运转的机械搅拌器的7.5升反应器中,引入4.5l的脱矿质水和22ml的微乳液,该微乳液是预先通过混合以下项来获得的:4.8ml的具有下式的具有酸性端基的全氟聚氧化烯(具有600的平均分子量): $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$ (其中 $n/m=10$ ),3.1ml的30%v/v  $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液,11.0ml的脱矿质水以及3.0ml的具有下式的**GALDEN®** D02全氟聚醚(具有450的平均分子量): $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ (其中 $n/m=20$ )。

将反应器加热并且维持在85℃的设定温度;然后添加偏二氟乙烯(VDF)(按摩尔计78.5%)和六氟丙烯(HFP)(按摩尔计21.5%)的混合物以达到20巴的最终压力。然后,引入8g作为链转移剂的1,4-二碘全氟丁烷( $\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$ ),并且引入1.25g作为引发剂的过硫酸铵(APS)。通过连续进料偏二氟乙烯(VDF)(按摩尔计78.5%)和六氟丙烯(HFP)(按摩尔计21.5%)的气体混合物直到总共2000g将压力维持在20巴的设定下。此外,转化率每增加5%,引入以20个相等部分进料的0.86g的 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

一旦将2000g的单体混合物进料到反应器中,通过将反应器冷却至室温来停止反应。然后排放剩余压力并使温度达到80℃。然后将VDF进料至最高达20巴的压力的高压釜中,并引入0.14g作为引发剂的过硫酸铵(APS)。通过连续进料VDF直到总共500g将压力维持在20巴的设定下。然后将该反应器冷却、排放,并且回收胶乳。将胶乳用硫酸铝处理,从水相中分离出来、用脱矿质水洗涤并且在90℃的对流烘箱中干燥16小时。

如此获得的聚合物的表征数据报告于表1中。

[0097] 表1

		制备实例 1	
<b>DSC</b>			
$T_g$	[°C]	-21.5	
$T_m$	[°C]	162.5	
$\Delta H_f$	[J/g]	8.6	
<b>组成 - NMR</b>		软 (A)	硬 (B)
VDF	[% mol]	78.5	100
HFP	[% mol]	21.5	-

[0098]

[0099] 用于制备用来制造注射模制零件的组合物的通用程序

[0100] 将如在表2中详述的成分使用ZSK30双螺杆挤出机混配,以便通过在约200°C的温度下以200rpm的螺杆速度在15kg/h的通过量下挤出获得粒料。

[0101] 表2

	实例1C	实例2	实例3	实例4
F-TPE-1	100	92.5	75	75
6008	-	7.5	15	25
CA51	-	-	10	-

[0102] 用于注射模制零件的通用程序

[0103] 将通过挤出原样获得的粒料进料到Toshiba ISG-150N注射模制装置中以制造具有根据ASTM D638和ASTM D790的ASTM拉伸条形状的注射零件。所使用的注射模制装置配备有用螺杆挤出机筒以及具有最大1000kN的夹紧力以及最大2500巴的熔体压力控制器的模具。

[0104] 注射模制条件是使得熔体温度是约180°C-210°C,并且模具温度被设定为35°C。

[0105] 注射模制样品的特性-机械特性

[0106] 对于其拉伸强度(根据ASTM D638)测试注射模制样品。结果总结在下表中。

[0107] 表3

拉伸特性	实例 1C	实例 2	实例 3	实例 4
弹性模量 (MPa)	12.3	44.1	106.9	196.5
断裂拉伸应变 (%)	410	350	320	290

断裂拉伸强度 (MPa)	8.1	10.7	13.7	14.6
屈服拉伸强度 (MPa)	8.1	10.7	13.8	14.7

[0108] 注射模制样品的特性-挠曲特性

[0109] 对于其挠曲特性(根据ASTM D790)测试注射模制样品。结果总结在下表中。

[0110] 表4

挠曲特性	实例 1C	实例 2	实例 3	实例 4
挠曲 弹性模量 (MPa)	19.8	54.6	117.2	195.8
在 5%应变下的 挠曲应力 (MPa)	1.0	2.2	4.4	7.4

[0111] 注射模制样品的特性-耐磨损性

[0112] 使如以上详述获得的样品经受测试,这些测试旨在使用wearaser设备,在1000g的负荷、30次循环/分钟的循环速度下、用1cm的行程操作,以确定它们的耐磨损性。以下总结的结果提供100次循环之后的重量损失和高度损失。

表5

	实例1C	实例2	实例3	实例4
重量损失 (%)	0.025	0.008	0.008	0.155
高度损失 (%)	1.13	0.388	0.400	0.743

[0113]

[0114] 注射模制样品的特性-颜色/耐沾染性

[0115] 测量模制的样品的如模制的颜色以便在施加日光型标准入射光(D65)时评估注射模制的零件的白度。根据CIE L-a-b坐标标准(其中L\*坐标表示明度(黑到白)刻度,a\*坐标表示绿色-红色色度并且b\*刻度表示蓝色-黄色色度)以及根据CIE L-C-h坐标标准(其中L\*是如以上在CIE L-a-b标准中的,C\*表示彩度,并且h是色调角)测量颜色。测定如最初获得的样品,以及其暴露于某些沾染剂(番茄酱、芥末、防晒剂、皮脂、湿牛仔布)、并且根据标准化程序清洁后的色坐标。

表6

试验	L*	a*	b*	C*	h*
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/原始的					
实例 1C	57.54	4.32	30.91	31.21	82.04
实例 2	55.38	4.57	22.77	23.22	78.66
实例 3	59.2	2.57	12.76	13.02	78.6
实例 4	69.68	-0.67	2.48	2.56	105.2
沾染番茄酱并且清洁之后					
实例 1C	54.35	4.37	29.5	29.83	81.57
实例 2	53.68	4.7	21.24	21.75	77.52
实例 3	59.26	2.04	11.46	11.64	79.92
实例 4	71.45	-0.96	3.82	3.93	104.1
沾染芥末并且清洁之后					
实例 1C	55.04	4.41	30.7	31.01	81.83
实例 2	54.74	4.37	22.83	23.24	79.16
实例 3	59.12	1.63	14.72	14.81	83.67
实例 4	69.46	-3.02	9.38	9.86	107.9
沾染防晒剂并且清洁之后					
实例 1C	56.03	4.32	28.53	28.85	81.38
实例 2	54.83	4.47	20.36	20.85	77.62
实例 3	59.57	2.32	10.65	10.9	77.7
实例 4	70.29	-0.67	2.44	2.53	105.3
沾染皮脂并且清洁之后					
实例 1C	55.45	4.43	29.87	30.2	81.56
实例 2	54.83	4.75	21.27	21.79	77.41
实例 3	59.22	2.41	11.64	11.89	78.32
实例 4	68.45	-0.64	1.42	1.55	114.2
沾染湿牛仔布并且清洁之后					
实例 1C	50.76	2.63	25.28	25.41	84.05
实例 2	49.53	3.79	18.75	19.13	78.56
实例 3	54.29	1.72	9.23	9.39	79.43
实例 4	67.65	-2.23	-2.2	3.14	224.6

[0116] 在本文的下表中将关于对污染剂的耐受性的相同结果表示为污染测试之前和之后的奇异坐标值的差 ( $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ 、 $\Delta C^*$ 和  $\Delta h^*$ )、以及  $\Delta E$ 和  $\Delta 94$ ,其中  $\Delta E$ [ $\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ ]和  $\Delta 94$ [ $\Delta 94 = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta h^*)^2)^{1/2}$ ]是相应色坐标空间中的距离。

[0117] 表7

试验	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h^*$	$\Delta E$	$\Delta 94$
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/番茄酱							
实例 1C	-3.19	0.05	-1.41	-1.39	-0.25	<b>3.49</b>	<b>1.7</b>
实例 2	-1.7	0.13	-1.53	-1.47	-0.45	<b>2.3</b>	<b>1.16</b>
实例 3	0.06	-0.54	-1.3	-1.38	0.28	<b>1.41</b>	<b>0.9</b>
实例 4	1.77	-0.29	1.34	1.37	-0.06	<b>2.24</b>	<b>1.51</b>
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/芥末							
实例 1C	-2.5	0.08	-0.22	-0.2	-0.11	<b>2.51</b>	<b>1.25</b>
实例 2	-0.65	-0.19	0.06	0.02	0.2	<b>0.68</b>	<b>0.36</b>
实例 3	-0.07	-0.94	1.96	1.79	1.23	<b>2.18</b>	<b>1.53</b>
实例 4	-0.21	-2.35	6.9	7.29	0.24	<b>7.3</b>	<b>6.54</b>
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/防晒剂							
实例 1C	-1.51	0	-2.39	-2.36	-0.34	<b>2.82</b>	<b>1.26</b>
实例 2	-0.55	-0.1	-2.41	-2.38	-0.4	<b>2.47</b>	<b>1.23</b>
实例 3	0.37	-0.25	-2.12	-2.13	-0.19	<b>2.17</b>	<b>1.36</b>
实例 4	0.61	0	-0.03	-0.03	0.001	<b>0.61</b>	<b>0.31</b>
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/皮脂							
实例 1C	-2.09	0.11	-1.04	-1.02	-0.26	<b>2.34</b>	<b>1.14</b>
实例 2	-0.56	0.18	-1.5	-1.43	-0.49	<b>1.61</b>	<b>0.84</b>
实例 3	0.02	-0.17	-1.12	-1.13	-0.06	<b>1.13</b>	<b>0.72</b>
实例 4	0.61	0	-0.03	-0.03	0.01	<b>0.61</b>	<b>0.31</b>
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/湿牛仔布							
实例 1C	-4.97	-1.54	-4.91	-5.06	0.93	<b>7.15</b>	<b>3.34</b>
实例 2	-3.31	-1.32	-5.23	-5.38	0.22	<b>6.32</b>	<b>3.05</b>
实例 3	-0.53	-1.27	-3.77	-3.95	0.46	<b>4.02</b>	<b>2.51</b>
实例 4	-1.02	-1.43	-4.72	0.49	4.91	<b>5.04</b>	<b>4.77</b>

[0118] 以上包含的所有数据清楚地表明了当向氟化热塑性弹性体添加偏二氟乙烯时耐污染性得到改进的出人意料的效果,其中在暴露于以上列举的各种各样的污染剂之后在色空间中距离(同时就 $\Delta E$ 和 $\Delta 94$ 而言)更小,这些污染剂代表了移动电子产品及其附件在它们的日常使用过程中可能暴露于其的、甚至与PMMA组合减轻或抵消其对某些污染剂的敏感性的常见试剂。