



(10) 授权公告号 CN 110869440 B

(45) 授权公告日 2022.06.03

(21) 申请号 201880044876.2

(22) 申请日 2018.06.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110869440 A

(43) 申请公布日 2020.03.06

(30) 优先权数据
17179708.7 2017.07.05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.01.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/066903 2018.06.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/007728 EN 2019.01.10

(73) 专利权人 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 A. 桑圭内蒂 M. 米兰达
S. 斯里尼瓦桑

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
专利代理师 邵红

(51) Int.Cl.
C08L 27/16 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2007191576 A, 2007.08.02
CN 101065441 A, 2007.10.31
US 5741855 A, 1998.04.21
EP 0924257 A1, 1999.06.23
CN 101910292 A, 2010.12.08
CN 105431464 A, 2016.03.23
CN 105431485 A, 2016.03.23

审查员 陈建超

权利要求书7页 说明书11页

(54) 发明名称

含有氟化热塑性弹性体和硫化产品的组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含连续的热塑性氟碳聚合物相和分散的硫化含氟弹性体相的新的氟化热塑性弹性体组合物,其具有改进的热加工性。

1. 一种氟聚合物组合物 (FC), 其包含:

- 热塑性硫化产品含氟组合物 [硫化产品 (C)], 其包含连续的热塑性氟聚合物相和分散的硫化氟弹性体相, 所述热塑性硫化产品含氟组合物包含:

- 由重复单元的序列组成的氟弹性体 [弹性体 (a1)], 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 [单体 (FM)] 的重复单元, 其中所述弹性体 (a1) 的至少一部分是化学交联的; 和

- 至少一种热塑性 VDF 聚合物 [聚合物 (a2)], 其包含相对于聚合物 (a2) 的重复单元的总摩尔数至少 85% 摩尔的量的衍生自 VDF 的重复单元;

以及

- 至少一种氟化热塑性弹性体 [聚合物 (F-TPE)], 其包含:

- 至少一种由重复单元的序列组成的弹性体嵌段 (b1), 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 [单体 (FM1)] 的重复单元, 和

- 至少一种由重复单元的序列组成的热塑性嵌段 (b2), 所述序列包含相对于嵌段 (b2) 的重复单元的总摩尔数至少 85% 摩尔的量的衍生自 VDF 的重复单元。

2. 如权利要求 1 所述的氟聚合物组合物 (FC), 其中, 聚合物 (F-TPE) 的量是相对于氟聚合物组合物 (FC) 的总重量至少 3% wt。

3. 如权利要求 1 所述的氟聚合物组合物 (FC), 其中, 硫化产品 (C) 的量是相对于氟聚合物组合物 (FC) 的总重量至少 30% wt。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的氟聚合物组合物 (FC), 其由以下项组成:

- 从 50 至 95% wt 的硫化产品 (C), 以及

- 从 5 至 50% wt 的聚合物 (F-TPE)

其中 %wt 是相对于硫化产品 (C) 和聚合物 (F-TPE) 的总重量来定义的。

5. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的氟聚合物组合物 (FC), 其中, 弹性体 (a1) 中的该至少一种单体 (FM) 选自下组, 该组由以下类别组成:

(A1) C_2-C_8 全氟烯烃;

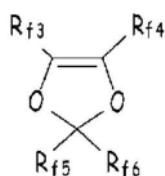
(B1) 含氢的 C_2-C_8 烯烃;

(C1) C_2-C_8 氯代-和/或溴代-和/或碘代-氟烯烃;

(D1) 具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的 (全) 氟烷基乙烯基醚, 其中 R_f 是 C_1-C_6 (全) 氟烷基;

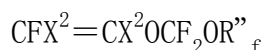
(E1) 具有式 $CF_2=CFOX$ 的 (全) 氟-氧-烷基乙烯基醚, 其中 X 是包含链状氧原子的 C_1-C_{12} ((全) 氟)-氧烷基;

(F1) 具有下式的 (全) 氟间二氧杂环戊烯:



其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 彼此相同或不同, 独立地选自氟原子和 C_1-C_6 (全) 氟烷基, 任选地包含一个或多于一个氧原子;

(G1) 具有下式的 (全) 氟-甲氧基-乙烯基醚:



其中 R_f 选自直链或支链的 C_1-C_6 (全)氟烷基; C_5-C_6 环状(全)氟烷基;以及直链或支链的包含从1至3个链状氧原子的 C_2-C_6 (全)氟氧烷基,并且 $X^2=F, H$;

(H1) C_2-C_8 非氟化的烯烃。

6. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 当根据ASTMD3418通过DSC确定时, 聚合物(a2)具有至少25J/g的熔解热(ΔH_f)。

7. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 聚合物(a2)包含衍生自一种或多于一种选自下组的氟化单体[单体(F)]的重复单元, 该组由以下项组成:

(a) C_2-C_8 全氟烯烃;

(b) C_2-C_8 氢化的氟烯烃;

(c) 符合式 $CH_2=CH-R_{f0}$ 的全氟烷基乙烯, 其中 R_{f0} 是 C_1-C_6 全氟烷基;

(d) 氯代-和/或溴代-和/或碘代- C_2-C_6 氟烯烃;

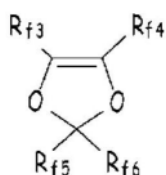
(e) 符合式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚, 其中 R_{f1} 是 C_1-C_6 氟-或全氟烷基;

(f) $CF_2=CFOX_0$ (全)氟-氧烷基乙烯基醚, 其中 X_0 是 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 氧烷基, 或具有一个或多个醚基团的 C_1-C_{12} (全)氟氧烷基;

(g) 符合式 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚, 其中 R_{f2} 是 C_1-C_6 氟-或全氟烷基或具有一个或多个醚基团的 C_1-C_6 (全)氟氧烷基;

(h) 符合式 $CF_2=CFOY_0$ 的官能(全)氟-氧烷基乙烯基醚, 其中 Y_0 是 C_1-C_{12} 烷基或(全)氟烷基, C_1-C_{12} 氧烷基, 或具有一个或多个醚基团的 C_1-C_{12} (全)氟氧烷基并且 Y_0 包含呈其酸、酰基卤或盐形式的羧酸或磺酸基团;

(i) 具有式(I)的氟间二氧杂环戊烯:



其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 中的每一个彼此相同或不同, 独立地是氟原子、 C_1-C_6 氟-或全(卤)氟烷基, 任选地包含一个或多个氧原子。

8. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 聚合物(a2)选自下组, 该组由以下项组成: VDF均聚物、VDF/TFE共聚物和VDF/CTFE共聚物。

9. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 硫化产品(C)中的聚合物(a2)与弹性体(a1)之间的重量比包括在10/90wt/wt至70/30wt/wt之间。

10. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 该嵌段(b1)由重复单元的序列组成, 该序列包含以下项: 相对于嵌段(b1)的序列的重复单元的总摩尔数,

-按摩尔计从45%至80%的衍生自VDF的重复单元,

-按摩尔计从5%至50%的衍生自至少一种单体(FM1)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,

其中该至少一种单体(FM1)选自下组, 该组由以下类别组成:

(A1) C_2-C_8 全氟烯烃;

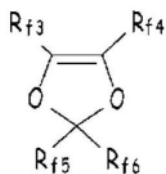
(B1) 含氢的 C_2-C_8 烯烃;

(C1) C_2 - C_8 氯代-和/或溴代-和/或碘代-氟烯烃;

(D1) 具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的(全)氟烷基乙烯基醚,其中 R_f 是 C_1 - C_6 (全)氟烷基;

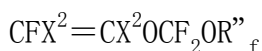
(E1) 具有式 $CF_2=CFOX$ 的(全)氟-氧-烷基乙烯基醚,其中X是包含链状氧原子的 C_1 - C_{12} ((全)氟)-氧烷基;

(F1) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 彼此相同或不同,独立地选自氟原子和 C_1 - C_6 (全)氟烷基,任选地包含一个或多个氧原子;

(G1) 具有下式的(全)氟-甲氧基-乙烯基醚:



其中 R''_f 选自直链或支链的 C_1 - C_6 (全)氟烷基; C_5 - C_6 环状(全)氟烷基;以及直链或支链的包含从1至3个链状氧原子的 C_2 - C_6 (全)氟氧烷基,并且 $X^2=F, H$;

(H1) C_2 - C_8 非氟化的烯烃。

11. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC),其中,嵌段(b2)由以下项的序列组成:衍生自VDF的重复单元,其中当根据ASTM D3418确定时,所述嵌段(b2)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的熔解热(ΔH_f);以及

- 任选地,衍生自一种或多种如以上详述的氢化单体的重复单元,该氢化单体包括乙烯、丙烯、(甲基)丙烯酸单体、苯乙烯单体。

12. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC),其中,嵌段(b2)选自下组,该组由以下项组成:VDF均聚物、VDF/TFE共聚物和VDF/CTFE共聚物。

13. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC),其中,该聚合物(F-TPE)中的嵌段(b1)与嵌段(b2)之间的重量比包括在95:5与10:90之间。

14. 如权利要求1至3中任一项所述的氟聚合物组合物(FC),其中,聚合物(a2)和嵌段(b2)是VDF的均聚物。

15. 如权利要求2所述的氟聚合物组合物(FC),其中,聚合物(F-TPE)的量是相对于氟聚合物组合物(FC)的总重量至少5%wt。

16. 如权利要求2所述的氟聚合物组合物(FC),其中,聚合物(F-TPE)的量是相对于氟聚合物组合物(FC)的总重量至少10%wt。

17. 如权利要求3所述的氟聚合物组合物(FC),其中,硫化产品(C)的量是相对于氟聚合物组合物(FC)的总重量至少35%wt。

18. 如权利要求3所述的氟聚合物组合物(FC),其中,硫化产品(C)的量是相对于氟聚合物组合物(FC)的总重量至少40%wt。

19. 如权利要求4所述的氟聚合物组合物(FC),其由以下项组成:

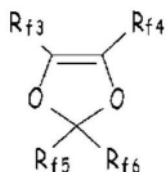
- 从60至90%wt的硫化产品(C),以及

- 从10至40%wt的聚合物(F-TPE)

其中%wt是相对于硫化产品(C)和聚合物(F-TPE)的总重量来定义的。

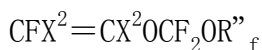
20. 如权利要求5所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 弹性体(a1)中的该至少一种单体(FM)选自下组, 该组由以下类别组成:

- (A1) 四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯;
- (B1) C_2 - C_8 非氟化的烯烃; C_2 - C_8 部分氟化的烯烃;
- (C1) 三氟氯乙烯(CTFE);
- (D1) 具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的(全)氟烷基乙烯基醚, 其中 R_f 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;
- (E1) 具有式 $CF_2=CFOX$ 的(全)氟-氧-烷基乙烯基醚, 其中X是全氟-2-丙氧基丙基;
- (F1) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 彼此相同或不同, 独立地选自 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$;

(G1) 具有下式的(全)氟-甲氧基-乙烯基醚:

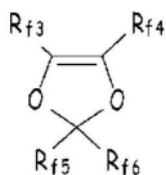


其中 X^2 是F并且 R_f 是 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2OCF_3$ 或 $-CF_3$;

(H1) 乙烯和丙烯。

21. 如权利要求7所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 聚合物(a2)包含衍生自一种或多种选自下组的氟化单体[单体(F)]的重复单元, 该组由以下项组成:

- (a) 四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP);
- (b) 氟乙烯(VF1)、1,2-二氟乙烯、VDF和三氟乙烯(TrFE);
- (c) 符合式 $CH_2=CH-R_{f0}$ 的全氟烷基乙烯, 其中 R_{f0} 是 C_1 - C_6 全氟烷基;
- (d) 三氟氯乙烯;
- (e) 符合式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚, 其中 R_{f1} 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;
- (f) $CF_2=CFOX_0$ (全)氟-氧烷基乙烯基醚, 其中 X_0 是全氟-2-丙氧基-丙基;
- (g) 符合式 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚, 其中 R_{f2} 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 或 $-C_2F_5-O-CF_3$;
- (h) 符合式 $CF_2=CFOY_0$ 的官能(全)氟-氧烷基乙烯基醚, 其中 Y_0 是 C_1 - C_{12} 烷基或(全)氟烷基, C_1 - C_{12} 氧烷基, 或具有一个或多个醚基团的 C_1 - C_{12} (全)氟氧烷基并且 Y_0 包含呈其酸、酰基、卤或盐形式的羧酸或磺酸基团;
- (i) 具有式(I)的氟间二氧杂环戊烯:



其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 中的每一个彼此相同或不同, 独立地是 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ 。

22. 如权利要求9所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 硫化产品(C)中的聚合物(a2)与弹性体(a1)之间的重量比包括在20/80至40/60wt/wt之间。

23. 如权利要求10所述的氟聚合物组合物(FC), 其中该至少一种单体(FM1)选自下组, 该组由以下类别组成:

(A1) 四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯;

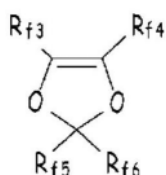
(B1) C_2 - C_8 非氟化的烯烃; C_2 - C_8 部分氟化的烯烃;

(C1) 三氟氯乙烯(CTFE);

(D1) 具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的(全)氟烷基乙烯基醚, 其中 R_f 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;

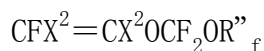
(E1) 具有式 $CF_2=CFOX$ 的(全)氟-氧-烷基乙烯基醚, 其中X是全氟-2-丙氧基丙基;

(F1) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 彼此相同或不同, 独立地选自 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$;

(G1) 具有下式的(全)氟-甲氧基-乙烯基醚:



其中 X^2 是F并且 R''_f 是 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2OCF_3$;或 $-CF_3$;

(H1) 乙烯和丙烯。

24. 如权利要求10所述的氟聚合物组合物(FC), 其中, 该嵌段(b1)由重复单元的序列组成, 该序列由以下项组成: 相对于嵌段(b1)的序列的重复单元的总摩尔数,

-按摩尔计从45%至80%的衍生自VDF的重复单元,

-按摩尔计从5%至50%的衍生自至少一种单体(FM1)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,

其中该至少一种单体(FM1)选自下组, 该组由以下类别组成:

(A1) C_2 - C_8 全氟烯烃;

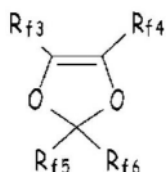
(B1) 含氢的 C_2 - C_8 烯烃;

(C1) C_2 - C_8 氯代-和/或溴代-和/或碘代-氟烯烃;

(D1) 具有式 $CF_2=CFOR_f$ 的(全)氟烷基乙烯基醚, 其中 R_f 是 C_1 - C_6 (全)氟烷基;

(E1) 具有式 $CF_2=CFOX$ 的(全)氟-氧-烷基乙烯基醚, 其中X是包含链状氧原子的 C_1 - C_{12} ((全)氟)-氧烷基;

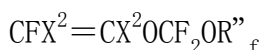
(F1) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 彼此相同或不同, 独立地选自氟原子和 C_1 - C_6 (全)氟烷基, 任选地包

含一个或多个氧原子；

(G1) 具有下式的(全)氟-甲氧基-乙烯基醚：



其中 R''_{f} 选自直链或支链的 C_1 - C_6 (全)氟烷基； C_5 - C_6 环状(全)氟烷基；以及直链或支链的包含从1至3个链状氧原子的 C_2 - C_6 (全)氟氧烷基，并且 $\text{X}^2 = \text{F}, \text{H}$ ；

(H1) C_2 - C_8 非氟化的烯烃。

25. 如权利要求20所述的氟聚合物组合物(FC)，其中，弹性体(a1)中的该至少一种单体(FM)选自下组，该组由以下类别组成：

(A1) 四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯；

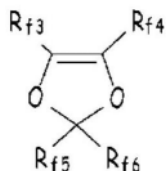
(B1) 氟乙烯(VF)、三氟乙烯(TrFE)、具有式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}_{\text{f}}$ 的全氟烷基乙烯，其中 R_{f} 是 C_1 - C_6 全氟烷基；

(C1) 三氟氯乙烯(CTFE)；

(D1) 具有式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{\text{f}}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚，其中 R_{f} 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ；

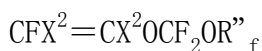
(E1) 具有式 $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ 的(全)氟-氧-烷基乙烯基醚，其中X是全氟-2-丙氧基丙基；

(F1) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯：



其中 $\text{R}_{\text{f}3}$ 、 $\text{R}_{\text{f}4}$ 、 $\text{R}_{\text{f}5}$ 、 $\text{R}_{\text{f}6}$ 彼此相同或不同，独立地选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ ；

(G1) 具有下式的(全)氟-甲氧基-乙烯基醚：



其中 X^2 是F并且 R''_{f} 是 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ； $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ ；或 $-\text{CF}_3$ ；

(H1) 乙烯和丙烯。

26. 如权利要求23所述的氟聚合物组合物(FC)，其中该至少一种单体(FM1)选自下组，该组由以下类别组成：

(A1) 四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯；

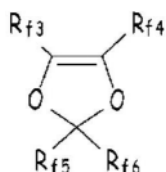
(B1) 氟乙烯(VF)、三氟乙烯(TrFE)、具有式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}_{\text{f}}$ 的全氟烷基乙烯，其中 R_{f} 是 C_1 - C_6 全氟烷基；

(C1) 三氟氯乙烯(CTFE)；

(D1) 具有式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{\text{f}}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚，其中 R_{f} 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ；

(E1) 具有式 $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ 的(全)氟-氧-烷基乙烯基醚，其中X是全氟-2-丙氧基丙基；

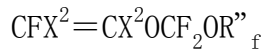
(F1) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯：



其中 $\text{R}_{\text{f}3}$ 、 $\text{R}_{\text{f}4}$ 、 $\text{R}_{\text{f}5}$ 、 $\text{R}_{\text{f}6}$ 彼此相同或不同，独立地选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、

$\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$;

(G1) 具有下式的 (全) 氟-甲氧基-乙烯基醚:



其中 X^2 是 F 并且 R''_{f} 是 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$; $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$; 或 $-\text{CF}_3$;

(H1) 乙烯和丙烯。

27. 一种用于制造如权利要求1至26中任一项所述的氟聚合物组合物 (FC) 的方法, 所述方法包括至少一个将硫化产品 (C) 和聚合物 (F-TPE) 以熔融形式混合的步骤。

28. 一种制品, 其包含如权利要求1至26中任一项所述的组合物 (FC)。

29. 一种制造成型零件的方法, 所述方法包括模制如权利要求1至26中任一项所述的组合物 (FC)。

含有氟化热塑性弹性体和硫化产品的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年7月05日提交的欧洲申请号17179708.7的优先权,出于所有目的将所述申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及氟聚合物组合物,其具有有利的机械特性,包括改进的恢复并且特征在于改进的柔软性和改进的热加工性。

[0004] 本发明还涉及一种用于制造所述组合物的方法并且涉及由所述组合物制造的制品。

背景技术

[0005] 包含连续相热塑性材料和分散相弹性体的两相组合物在本领域中是众所周知的并且经常称为热塑性硫化产品(TPV),这些两相组合物通过在将该分散相弹性体在剪切下在保持呈熔融状态的连续热塑性材料中混合的同时动态地使该弹性体硫化来生产。

[0006] 由于含氟材料的有利特性,包括热塑性氟化聚合物连续相和含氟弹性体分散相二者的TPV已经在提供具有热塑性可加工性的优点的高水平耐化学性吸引了大量关注。

[0007] 然而,众所周知的是各种各样的含氟TPV在制备期间需要附加的添加剂或需要交联后处理以便改进的组分的增容。

[0008] 专利文献US 7449524(弗罗伊登贝格-诺克普通合伙公司(FREUDENBERG-NOK General Partnership))6/7/2006披露了可固化氟碳弹性体在大量的非固化热塑性材料和少量的在动态硫化条件下不固化的弹性体的存在下的动态硫化。将非固化弹性体添加到组合物中作为加工助剂,目的是降低熔体粘度并且因此降低注射模制压力。

[0009] 专利文献EP 0906368(瑞凯公司(RAYCHEM CORP))18/12/1997描述了包含乙烯-四氟乙烯(ETFE),偏二氟乙烯(VDF)、六氟丙烯(HFP)和四氟乙烯(TFE)的氟塑性三元共聚物以及嵌段氟化热塑性弹性体的组合物。在加工后,整个获得的橡胶/塑料组合物仍然必须通过电离辐射(典型地来自电子束)进行交联以便实现良好的特性。其结果是,组合物不能再被熔融模制和再循环。

[0010] 专利文献US 2008/0032080(美国大金公司(DAIKIN AMERICA INC.))6/1/2006披露了在动态硫化期间添加TFE/HFP/VDF的嵌段三元共聚物作为增容剂用于制备包含ETFE和氟弹性体的TPV。

[0011] 然而,此类嵌段共聚物的缺点是当升高温度时机械特性和弹性特性快速恶化。特别是,如汽车和设备制造工业所需要的,压缩变形值如此高以致于使得它们不适合在用于例如有待在高温下使用的密封元件中的TPV产品的制备中作为添加剂。

[0012] 有利的是获得具有与改进的机械特性、特别是改进的恢复相关联的改进的加工特性的氟化热塑性硫化产品组合物。

发明内容

[0013] 本申请人现在已经出人意料地发现,如以下详述的某些氟化热塑性硫化产品组合物使得解决并且应对以上表达的要求。

[0014] 依赖于在高于组合物中的所有结晶相的熔融温度的温度下的共混方法,本申请人已经能够提供某些TPV组合物,其包含某些由至少一种弹性体链段和至少一种热塑性链段组成的未固化的氟化热塑性弹性体(F-TPE),其中TPV的热塑性树脂和TPE的热塑性链段二者都由衍生自VDF的重复单元的序列组成。

[0015] 因此,在第一方面,本发明涉及氟聚合物组合物(FC),其包含:

[0016] -热塑性硫化产品含氟组合物[硫化产品(C)],该组合物包含连续的热塑性氟聚合物相和分散的硫化氟弹性体相,所述组合物包含:

[0017] -由重复单元的序列组成的氟弹性体[弹性体(a1)],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[单体(FM)]的重复单元,其中所述弹性体(a1)的至少一部分是化学交联的;和

[0018] -至少一种热塑性VDF聚合物[聚合物(a2)],其包含相对于聚合物(a2)的重复单元的总摩尔数至少85%摩尔的量的衍生自VDF的重复单元;

[0019] 以及

[0020] -至少一种氟化热塑性弹性体[聚合物(F-TPE)],其包含:

[0021] -至少一种由重复单元的序列组成的弹性体嵌段(b1),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[单体(FM1)]的重复单元,和

[0022] -至少一种由重复单元的序列组成的热塑性嵌段(b2),所述序列包含衍生自VDF的重复单元,其量为相对于嵌段(b2)的重复单元的总摩尔数至少85%摩尔。

[0023] 本申请人已经出人意料地发现,在呈其固态的氟聚合物组合物(FC)中,硫化产品(C)中的热塑性树脂(聚合物(a2))与氟化热塑性弹性体(嵌段(b2))的热塑性链段形成单结晶相,因此产生保持优异的弹性体特性的稳定的物理网络。

[0024] 此外,本申请人有利地发现,改进了氟聚合物组合物(FC)的柔软性。

[0025] 本申请人还已经出人意料地发现,在呈熔融状态的共混期间,将未固化的聚合物(F-TPE)添加到硫化产品(C)中改进了热塑性硫化产品的可加工性,而不含任何共价交联的接合件。

[0026] 本发明进一步涉及一种用于制造如以上详述的氟聚合物组合物(FC)的方法,所述方法总体上有利地包括至少一个将硫化产品(C)和聚合物(F-TPE)以熔融形式混合的步骤。

具体实施方式

[0027] 热塑性硫化产品含氟组合物[硫化产品(C)]

[0028] 聚合物(a2)是热塑性塑料,也就是说在加热时变软并且在室温下冷却时变硬的聚合物,在室温下,如果是完全无定形的则该聚合物低于其玻璃化转变温度存在,或者如果是半结晶的则该聚合物低于其熔点存在。

[0029] 然而总体上优选的是该聚合物(a2)是半结晶的,即具有固定熔点;当根据ASTM D3418通过DSC确定时,优选的聚合物(a2)是具有至少25J/g的熔解热(ΔH_f)的那些。无熔解热上限是至关重要的,然而,应理解的是,聚合物(a2)总体上将具有至多55J/g、优选至多

53J/g、更优选至多50J/g的熔解热。

[0030] 聚合物(a2)可以包含衍生自一种或多于一种不同于VDF的氟化单体[单体(F)]的重复单元。

[0031] 在本文的其余部分,表述“氟化单体”出于本发明的目的应理解为是复数和单数形式均可,也就是说它们表示一种或多于一种如以上定义的氟化单体二者。

[0032] 至少一种单体(F)可以以按摩尔计从0.1%至15%、优选按摩尔计从0.1%至12%、更优选按摩尔计从0.1%至10%的量存在,所有上述按摩尔计%是指聚合物(a2)的重复单元的总摩尔数。

[0033] 所述单体(F)通常选自下组,该组由以下项组成:

[0034] (a) C_2 - C_8 全氟烯烃,如四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP);

[0035] (b) C_2 - C_8 氢化的氟烯烃,如氟乙烯(VF1)、1,2-二氟乙烯、VDF和三氟乙烯(TrFE);

[0036] (c) 符合式 $CH_2=CH-R_{f0}$ 的全氟烷基乙烯,其中 R_{f0} 是 C_1 - C_6 全氟烷基;

[0037] (d) 氯代-和/或溴代-和/或碘代- C_2 - C_6 氟烯烃,像三氟氯乙烯(CTFE);

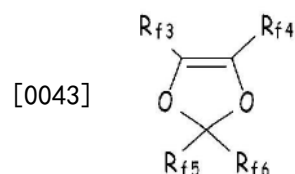
[0038] (e) 符合式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚,其中 R_{f1} 是 C_1 - C_6 氟-或全氟烷基,例如 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;

[0039] (f) $CF_2=CFOX_0$ (全)氟-氧烷基乙烯基醚,其中 X_0 是 C_1 - C_{12} 烷基,或 C_1 - C_{12} 氧烷基,或具有一个或多个醚基团的 C_1 - C_{12} (全)氟氧烷基,像全氟-2-丙氧基-丙基;

[0040] (g) 符合式 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ 的(全)氟烷基乙烯基醚,其中 R_{f2} 是 C_1 - C_6 氟-或全氟烷基,例如 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 或具有一个或多个醚基团的 C_1 - C_6 (全)氟氧烷基,像 $-C_2F_5-O-CF_3$;

[0041] (h) 符合式 $CF_2=CFOY_0$ 的官能(全)氟-氧烷基乙烯基醚,其中 Y_0 是 C_1 - C_{12} 烷基或(全)氟烷基,或 C_1 - C_{12} 氧烷基,或具有一个或多个醚基团的 C_1 - C_{12} (全)氟氧烷基并且 Y_0 包含呈其酸、酰基卤或盐形式的羧酸或磺酸基团;

[0042] (i) 具有式(I)的氟间二氧杂环戊烯:



[0044] 其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 中的每一个彼此相同或不同,独立地是氟原子、 C_1 - C_6 氟-或全(卤)氟烷基,任选地包含一个或多个氧原子,例如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ 。

[0045] 所述单体(F)有利地选自VF1、CTFE、HFP、TFE、TrFE和全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。

[0046] 作为在本发明中有用的聚合物(a2)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/CTFE共聚物等。

[0047] VDF均聚物对于用作在硫化产品(C)中的聚合物(a2)是特别有利的。

[0048] 该聚合物(a2)典型地是通过乳液聚合或悬浮聚合可获得的。

[0049] 聚合物(a2)的熔体指数在根据ASTM测试号1238在230℃下、在5kg的活塞负荷下进行测量时有利地是至少1、优选至少2、更优选至少5g/10min并且有利地小于70、优选小于50、更优选小于40g/10min。

[0050] 聚合物(a2)有利地具有在根据ASTM D 3418通过DSC以10℃/min的加热速率确定时有利地至少120℃、优选至少125℃、更优选至少130℃并且至多300℃、优选至多250℃、更

优选至多190℃的熔点(Tm2)。

[0051] 为了本发明的目的,术语“氟弹性体”[弹性体(a1)]旨在表示基于VDF的共聚物,其由重复单元的序列组成,所述序列包含衍生自VDF的重复单元和衍生自至少一种单体(FM)的重复单元,其中该氟化单体(FM)选自以下类别:

[0052] (A1) C₂-C₈全氟烯烃,如TFE、HFP、六氟异丁烯;

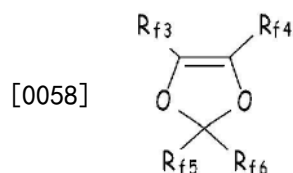
[0053] (B1) 含氢的C₂-C₈烯烃,如C₂-C₈非氟化的烯烃(O1);C₂-C₈部分氟化的烯烃,VF1、TrFE、具有式CH₂=CH-R_f的全氟烷基乙烯,其中R_f是C₁-C₆全氟烷基;

[0054] (C1) C₂-C₈氯代-和/或溴代-和/或碘代-氟烯烃,如CTFE;

[0055] (D1) 具有式CF₂=CFOR_f的(全)氟烷基乙烯基醚,其中R_f是C₁-C₆(全)氟烷基;优选具有以上式的全氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中R_f是C₁-C₆全氟烷基,例如CF₃、C₂F₅、C₃F₇;

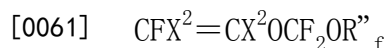
[0056] (E1) 具有式CF₂=CFOX的(全)氟-氧-烷基乙烯基醚,其中X是包含链状氧原子的C₁-C₁₂((全)氟)-氧烷基,例如全氟-2-丙氧基丙基;

[0057] (F1) 具有下式的(全)氟间二氧杂环戊烯:



[0059] 其中R_{f3}、R_{f4}、R_{f5}、R_{f6}彼此相同或不同,独立地选自氟原子和C₁-C₆(全)氟烷基,任选地包含一个或多于一个氧原子,如值得注意地-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-OCF₃、-OCF₂CF₂OCF₃;优选地,全氟间二氧杂环戊烯;

[0060] (G1) 具有下式的(全)氟-甲氧基-乙烯基醚(MOVE,在下文中):



[0062] 其中R^f选自直链或支链的C₁-C₆(全)氟烷基;C₅-C₆环状(全)氟烷基;以及直链或支链的包含从1至3个链状氧原子的C₂-C₆(全)氟氧烷基,并且X²=F、H;优选地X²是F并且R^f是-CF₂CF₃(MOVE1);-CF₂CF₂OCF₃(MOVE2);或-CF₃(MOVE3);

[0063] (H1) C₂-C₈非氟化的烯烃(O1),例如乙烯和丙烯。

[0064] 最优选的弹性体(a1)是具有以下组成(按mol%计)的那些:

[0065] (i) VDF 35%-85%、HFP 10%-45%、TFE 0-30%、PAVE 0-15%;

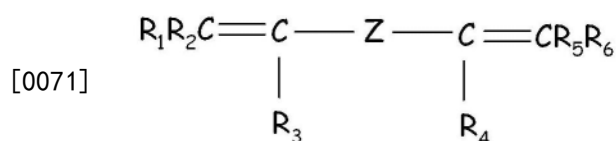
[0066] (ii) VDF 50%-80%、PAVE 5%-50%、TFE 0-20%;

[0067] (iii) VDF 20%-30%、C₂-C₈非氟化的烯烃(O1) 10%-30%、HFP和/或PAVE 18%-27%、TFE 10%-30%;

[0068] (iv) TFE 33%-75%、PAVE 15%-45%、VDF 5%-30%、HFP 0-30%;

[0069] (v) VDF 35%-85%、MOVE 5%-40%、PAVE 0-30%、TFE 0-40%、HFP 0-30%。

[0070] 任选地,本发明的弹性体(a1)还包含衍生自具有以下通式的双-烯烃[双-烯烃(OF)]的重复单元:

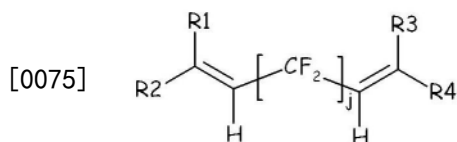


[0072] 其中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和R₆彼此相同或不同,是H、卤素、基团R_{Alk}或OR_{Alk},其中R_{Alk}是可

以被部分、基本上或完全氟化或氯化的支链或直链的烷基;Z是直链或支链的C₁-C₁₈亚烷基或亚环烷基,任选地含有氧原子,优选至少部分氟化的,或者(全)氟聚氧亚烷基,例如如在EP 661304A(奥塞蒙特公司(AUSIMONT SPA))7/5/1995中描述的。

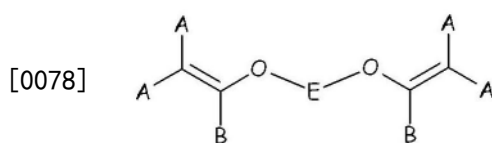
[0073] 双-烯烃(OF)优选地选自下组,该组由以下项组成:符合式(OF-1)、(OF-2)和(OF-3)的那些:

[0074] (OF-1)



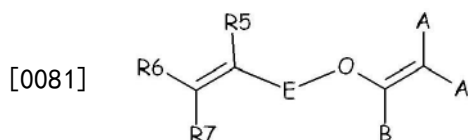
[0076] 其中j是在2与10之间、优选在4与8之间的整数,并且R1、R2、R3、R4彼此相同或不同,是H、F或C₁₋₅烷基或(全)氟烷基;

[0077] (OF-2)



[0079] 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F、Cl和H;每个B彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自F、Cl、H和OR_B,其中R_B是可以被部分、基本上或完全氟化或氯化的支链或直链的烷基;E是任选氟化的具有2至10个碳原子的二价基团,该基团可以插入有醚键;优选地E是-(CF₂)_m-基团,其中m是从3至5的整数;优选的(OF-2)类型的双-烯烃是F₂C=CF-O-(CF₂)₅-O-CF=CF₂。

[0080] (OF-3)



[0082] 其中,E、A和B具有与以上定义的同含义;R5、R6、R7彼此相同或不同,是H、F或C₁₋₅烷基或(全)氟烷基。

[0083] 聚合物(a2)与弹性体(a1)之间的重量比不是特别关键的,前提是它是通过常规实验选择的以便提供硫化产品(C)中的连续的热塑性氟聚合物相以及分散的硫化氟弹性体相。

[0084] 总体上,聚合物(a2)/弹性体(a1)的重量比将包括在10/90wt/wt至70/30wt/wt、优选在20/80wt/wt至40/60wt/wt之间。本领域技术人员将鉴于该硫化产品(C)的目标最终特性选择最适当的重量比。

[0085] 硫化产品(C)可以通过混合物(M)的动态固化制备,所述混合物包含:-i)至少一种如以上详述的热塑性氟聚合物[聚合物(a2)];

[0086] -ii)至少一种如以上详述的氟弹性体[弹性体(a1)];以及

[0087] -iii)至少一种用于该弹性体(a1)的固化体系。

[0088] 根据例如在W0 2015/014698(意大利苏威特种聚合物公司(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A:))5/5/2015中披露的程序,为了获得硫化产品(C),使混合物(M)经

受动态固化。

[0089] 其结果是,所述弹性体(a1)是至少部分化学交联的。

[0090] 本文使用的术语“部分化学交联”意指将弹性体(a1)交联到其仍然保持弹性体特性的这样的程度。

[0091] 氟化热塑性弹性体[聚合物(F-TPE)]

[0092] 为了本发明的目的,术语“弹性体”当与“嵌段(b1)”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的熔解热。

[0093] 为了本发明的目的,术语“热塑性”当与“嵌段(b2)”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结晶的,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的相关联的熔解热。

[0094] 本发明的氟聚合物组合物(FC)的F-TPE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种与至少一种嵌段(b2)交替的嵌段(b1)的结构,也就是说所述聚合物F-TPE典型地包含一个或多个类型(b2)-(b1)-(b2)的重复结构,优选由其组成。总体上,聚合物(F-TPE)具有类型(b2)-(b1)-(b2)的结构,即包含具有在两端处与侧嵌段(b2)连接的两端的中心嵌段(b1)。

[0095] 可替代地,嵌段(b1)通常被称为软嵌段(b1);可替代地,嵌段(b2)通常被称为硬嵌段(b2)。

[0096] 嵌段(b1)是由重复单元的序列组成的基于VDF的弹性体嵌段,所述序列包含衍生自VDF的重复单元和衍生自至少一种单体(FM1)的重复单元,所述单体(FM1)具有与以上定义的(FM)相同的含义。

[0097] 一种或多种嵌段(b1)和(b2)中的任一种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。

[0098] 嵌段(b1)可以进一步包含衍生自至少一种如以上定义的双-烯烃[双-烯烃(OF)]的重复单元。

[0099] 如果嵌段(b1)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(b1)的重复单元的总摩尔数包括在按摩尔计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。

[0100] 嵌段(b1)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由C₂-C₈非氟化烯烃如乙烯、丙烯或异丁烯组成的组,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。

[0101] 嵌段(b1)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(b1)的序列的重复单元的总摩尔数,

[0102] -按摩尔计从45%至80%的衍生自VDF的重复单元,

[0103] -按摩尔计从5%至50%的衍生自至少一种单体(FM1)的重复单元,

[0104] -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

- [0105] -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。
- [0106] 有利地,嵌段 (b1) 具有如根据ASTM D3418确定的小于25℃的玻璃化转变温度。
- [0107] 嵌段 (b2) 由以下项的序列组成:衍生自VDF的重复单元,其中当根据ASTM D3418确定时,所述嵌段 (b2) 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的熔解热 (ΔH_f);以及
- [0108] -任选地,衍生自一种或多于一种如以上详述的氢化单体的重复单元,该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。
- [0109] 更具体地,嵌段 (b2) 由衍生自以下项的重复单元的序列组成:VDF和任选地一种或多于一种附加的不同于VDF的氟化单体[单体 (F1)] (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),其中衍生自VDF的重复单元的量是基于嵌段 (b2) 的重复单元的总摩尔数的85至100%摩尔。
- [0110] 作为在本发明中有用的嵌段 (b2) 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/CTFE共聚物等。
- [0111] VDF均聚物对于用作在聚合物 (F-TPE) 中的嵌段 (b2) 是特别有利的。
- [0112] 在氟化热塑性弹性体中的嵌段 (b1) 与嵌段 (b2) 之间的重量比典型地包括在95:5与10:90之间。
- [0113] 根据某些优选实施例,聚合物 (F-TPE) 包含大量的嵌段 (b1);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 (b1) 与嵌段 (b2) 之间的重量比。
- [0114] 可以容易地调整在F-TPE中的嵌段 (b2) 的重量分数和所得F-TPE的分子量以获得组合物的希望的特性。
- [0115] 聚合物 (F-TPE) 组合了热塑性塑料和弹性体特征,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的熔解热。
- [0116] 氟聚合物组合物 (FC)
- [0117] 相对于氟聚合物组合物 (FC) 的总重量,氟聚合物组合物 (FC) 中的聚合物 (F-TPE) 的量总体上是至少3%wt、优选至少5%wt、更优选至少10%wt和/或有利地是至多50%wt、优选至多45%wt。
- [0118] 相对于氟聚合物组合物 (FC) 的总重量,氟聚合物组合物 (FC) 中的硫化产品 (C) 的量是至少30%wt、优选至少35%wt、更优选至少40%wt和/或是至多97%wt、优选至多90%wt。
- [0119] 根据某些实施例,氟聚合物组合物 (FC) 包含:
- [0120] -从50至95%wt、优选从60至90%wt的硫化产品 (C),以及
- [0121] -从5至50%wt、优选从10至40%wt的聚合物 (F-TPE)
- [0122] 其中%wt是相对于硫化产品 (C) 和聚合物 (F-TPE) 的总重量来定义的。
- [0123] 在本发明的一个优选的实施例中,嵌段 (b2) 和热塑性VDF聚合物 (a2) 具有相同的化学组成。
- [0124] 因此,根据所述优选的实施例,本发明涉及一种氟聚合物组合物 (FC),其包含:
- [0125] -热塑性硫化产品含氟组合物[硫化产品 (C)],该组合物包含连续的热塑性氟聚合物相和分散的硫化氟弹性体相,所述组合物包含:

[0126] -由重复单元的序列组成的氟弹性体[弹性体(a1)],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,其中所述弹性体(a1)的至少一部分是化学交联的;和

[0127] -至少一种热塑性VDF聚合物[聚合物(a2)],其选自由VDF的均聚物和包含相对于聚合物(a2)的重复单元的总摩尔数至少85%摩尔的量的衍生自VDF的重复单元的共聚物VDF/TFE或VDF/CTFE组成的组,优选地是VDF的均聚物;

[0128] 以及

[0129] -至少一种氟化热塑性弹性体[聚合物(F-TPE)],其包含:

[0130] -至少一种由重复单元的序列组成的嵌段(b1),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,和

[0131] -至少一种嵌段(b2),其选自由VDF的均聚物、VDF/TFE共聚物、VDF/CTFE共聚物等组成的组,优选地是VDF的均聚物。

[0132] 除硫化产品(C)和聚合物(F-TPE)之外,氟聚合物组合物(FC)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由颜料、加工助剂、增塑剂、稳定剂、脱模剂等组成的组的添加剂。

[0133] 本发明进一步涉及一种用于制造如以上详述的氟聚合物组合物(FC)的方法。

[0134] 该方法通常有利地包括至少一个将硫化产品(C)和聚合物(F-TPE)以熔融状态混合的步骤。

[0135] 以熔融状态混合可以使用标准混合装置进行;其一般使用挤出装置完成,其中双螺杆挤出机是优选的。

[0136] 因此,在粒料形式下制造组合物(FC)是通常的做法。

[0137] 在本发明的一个实施例中,该方法包括:制备并且分离呈粒料形式的硫化产品(C)的第一步骤;熔融该硫化产品(C)的第二步骤;将F-TPE(优选呈粉末形式)添加到熔融硫化产品(C)中的第三步骤,随后混合如此获得的混合物的第四步骤。

[0138] 在本发明的替代性实施例中,在动态硫化完成之后在仍然高于组合物中所有结晶相的熔融温度的温度下将F-TPE添加到熔融硫化产品(C)中。

[0139] 组合物(FC)具有改进的机械特性,特别是恢复特性。因此,本发明的组合物(FC)适用于各种领域,包括汽车、油气以及半导体工业。

[0140] 组合物(FC)可以用于制造管、条或长丝。

[0141] 本发明的组合物(FC)可以用作密封材料,例如在化学和半导体工业中,并且适用于建造O形环、V形环、垫圈和隔膜。

[0142] 在电气和电线/电缆工业中,组合物(FC)由于它们的柔性、低可燃性以及油、燃料和化学耐受性,可以用于电线涂层和电线/电缆护套。

[0143] 还可以对组合物(FC)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(FC)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。

[0144] 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(FC)。

[0145] 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。

[0146] 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(FC)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(FC)的值得注意地包括挤出或注射模制的任何加工技术得到。

[0147] 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(FC)可以通过挤压技术成型为护套或夹套形式。

[0148] 本发明的又其他目的是由本发明的组合物(FC)制成的成型零件。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 原材料

[0152] (a1)_i:氟弹性体化合物,其含有100重量份的具有66%氟含量的VDF/HFP共聚物、2重量份的双酚AF(CAS号1478-61-1)和0.4重量份的苄基(二乙基氨基)二苯基氯化磷(CAS号82857-68-9),从苏威特种聚合物公司(Solvay Specialty Polymers)可商购。

[0153] (a1)_{ii}:氟弹性体化合物,其含有100重量份的具有66%的氟含量的VDF/HFP共聚物,从苏威特种聚合物公司可商购。

[0154] (a2)_i:VDF的标准均聚物,其具有低-中等粘度并且 $T_m=172^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFI}(5\text{kg}, 230^{\circ}\text{C})=21\text{g}/10\text{min}$,从苏威特种聚合物公司作为SOLEF[®] 1008可商购。

[0155] TPE01:热塑性弹性体,其具有在每个链末端处与PVDF嵌段(b2)(VDF的标准均聚物,其具有低-中等粘度并且 $T_m=172^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFI}(5\text{kg}, 230^{\circ}\text{C})=21\text{g}/10\text{min}$,从苏威特种聚合物公司作为SOLEF[®] 1008可商购)连接的氟弹性体嵌段(b1)(氟弹性体化合物,其含有100重量份的具有66%的氟含量的VDF/HFP共聚物,从苏威特种聚合物公司可商购)。氟弹性体嵌段和PVDF嵌段的比率是按重量计80/20。熔点是 166°C ; $\text{MFI}(5\text{kg}, 230^{\circ}\text{C})=28\text{g}/10\text{min}$ 。

[0156] TPE02:热塑性弹性体,其具有在每个链末端处与PVDF嵌段(b2)(VDF的标准均聚物,其具有低-中等粘度并且 $T_m=172^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFI}(5\text{kg}, 230^{\circ}\text{C})=21\text{g}/10\text{min}$,从苏威特种聚合物公司作为SOLEF[®] 1008可商购)连接的氟弹性体嵌段(b1)(氟弹性体化合物,其含有100重量份的具有66%的氟含量的VDF/HFP共聚物,从苏威特种聚合物公司可商购)。氟弹性体嵌段和PVDF嵌段的比率是按重量计90/10。熔点= 165°C ; $\text{MFI}(5\text{kg}, 230^{\circ}\text{C})=21\text{g}/10\text{min}$ 。

[0157] 实例1:热塑性硫化产品的制备

[0158] 热塑性硫化产品(C)_a是在双螺杆挤出机Leistritz ZSE27HP-40D中制备的,该挤出机具有27mm的螺杆直径和40的长度直径比并且提供有用于将氟弹性体化合物(a1)_i和热塑性聚合物(a2)_i进料至挤出机中的两台重力进料器。

[0159] 在第一进料器中,装入由弹性体(a1)_i和聚合物(a2)_i的一部分以比率80:20构成的母料。

[0160] 第二进料器用于进料由剩余的聚合物(a2)_i、氢氧化钙和氧化镁以7:2:1比率构成的干燥粉末混合物。两台进料器的通过率分别选择为5和1kg/h,以在硫化产品中具有30/70

的热塑性聚合物/氟弹性体比率。

[0161] 不同挤出区域的温度设定在从140℃至230℃的范围内。螺杆在60rpm下操作。整体通过率保持为约6kg/h。

[0162] 将挤出物在水中冷却并且然后造粒。

[0163] 实例2:氟聚合物组合物的制备

[0164] 在密炼机中,温度设定在200℃。

[0165] 将一定量的根据实例1制备的热塑性硫化产品 (C)_a 倒入混合器中并在30rpm下熔融5分钟。然后添加TPE01粉末。

[0166] 使用轧辊刀片在30rpm下将混合物共混20分钟,记录扭矩和温度。在测试结束时,打开槽;通过用压缩空气冷却提取产物。

[0167] 然后将氟聚合物组合物使用液氮研磨并在210℃下压缩模制以制备用于拉伸测试、流变学和压缩变形的试样。

[0168] 用于制备组合物2a (对比)、2b、2c和2d的热塑性硫化产品 (C)_a 和TPE01的量在表1中报告。

[0169] 表1

[0170]

实例	(C) _a (g)	TPE01 (g)	TPE01 (%)
2a (对比)	60	0	0
2b	54	6	10
2c	48	12	20
2d	36	24	40

[0171] 根据实例2制备的氟聚合物组合物的特性在表2中报告:

[0172] 表2

[0173]

	2a (对比)	2b	2c	2d
(C) _a (%)	100	90	80	60
TPE01 (%)	0	10	20	40
M100 (MPa) *	13.3	11.7	9.7	6.3
STRS@br**	25	19	14	6.3
STN@br***	280	238	210	235
拉伸变形率 (%)	20	19	17	14
熔体粘度 (Pa s)	557490	448910	375460	169470

[0174] *M100=100%模量,其被定义为根据ASTM D638 (V型) 以50mm/min测量的在100%伸长率下测量的应力。

[0175] **STRS@br=断裂应力

[0176] ***STN@br=断裂应变

[0177] M100、STRS@br和STN@br是根据ASTM D412测量的。

[0178] 表2中的数据示出本发明的氟聚合物组合物的特征在于降低的熔体粘度,因此改

进了组合物的可加工性；同时，组合物能够以较低的拉伸变形率提供改进的恢复并且示出改进的柔软性。

[0179] 实例3

[0180] 遵循与实例2相同的程序，氟聚合物组合物使用TPE02或弹性体 (a1)_{ii}而不是TPE01来制备。

[0181] 用于制备组合物3a (对比)、3b和3c (对比) 的热塑性硫化产品 (C)_a、TPE02和 (a1)_{ii} 的量连同那些共混物的压缩变形率 (%) 在表3中报告：

[0182] 表3

[0183]

实例	3a (对比)	3b	3c (对比)
(C) _a (%)	100	80	80
TPE02 (%)	0	20	0
(a1) _{ii}	0	0	20
压缩变形率 (%)	24	21	30

[0184] 以上数据清楚地证明本发明的氟聚合物组合物能够提供改进的恢复，特别是较低的压缩变形率值和较低的拉伸变形率，因此产生改进的密封特性。

[0185] 当将氟化弹性体 (a1)_{ii} (其是非交联的并且与TPV的热塑性树脂不可结晶) 添加到氟化热塑性硫化产品中时，没有获得相同的优点。