



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110573570 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201880028363.2

(22)申请日 2018.03.13

(30)优先权数据

62/471127 2017.03.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.10.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/056291 2018.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/167090 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 27/12*(2006.01)

*H04M 1/02*(2006.01)

*C08L 53/00*(2006.01)

*C08L 33/12*(2006.01)

*C08L 27/16*(2006.01)

*C08L 27/18*(2006.01)

权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

包含半晶质热塑性氟聚合物和氟化热塑性弹性体嵌段共聚物的组合物

(57)摘要

本发明涉及一种具有改进的抗冲击性和出色的可燃性行为的基于热塑性氟聚合物和氟化热塑性弹性体的组合的氟聚合物组合物、其制造方法、以及一种使用该氟聚合物组合物制造成型零件的方法,以及一种使用所述零件制造移动电子装置的方法。

1. 一种氟聚合物组合物, 包含:

-至少一种热塑性氟聚合物[聚合物(F)], 当根据ASTM D3418确定时, 所述聚合物(F)具有至少25J/g的聚合物(F-TPE)的熔化热( $\Delta H_f$ ), 所述聚合物(F)以从50至95%wt的量存在;

-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,

(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)以从5至35%wt的量存在; 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)、聚合物(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);

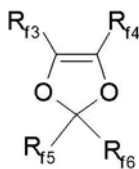
(b) 不同于VDF的含氢的 $C_2$ - $C_8$ 氟烯烃, 如氟乙烯、三氟乙烯(TrFE)、六氟异丁烯(HFIB)、具有式 $CH_2=CH-R_{f1}$ 的全氟烷基乙烯, 其中 $R_{f1}$ 是 $C_1$ - $C_6$ 全氟烷基;

(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

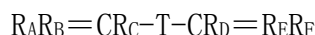
(2) 由重复单元的序列组成的基于四氟乙烯(TFE)的弹性体嵌段( $A_{TFE}$ ), 所述序列包含衍生自TFE的重复单元和衍生自至少一种不同于TFE的氟化单体的重复单元, 所述氟化单体典型地选自由如以上定义的类别(b)、(c)、(d)、(e)的那些组成的组;

-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于一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。

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)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),其中该组合物(C)不包含任何聚合物(M)并且包含:

- 从65至95%wt、优选从67至93%wt、更优选从70至90%wt的聚合物(F-TPE)以及
  - 从5至35%wt、优选从7至33%wt、更优选从10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。

11. 如权利要求1至9中任一项所述的组合物(C),其中该组合物(C)包含聚合物(M),并且其中所述组合物(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55至90%wt、优选从60至85%wt的聚合物(F-TPE);
- 从7至30%wt、优选从10至27%wt的聚合物(F);以及
- 从3至20%wt、优选从5至18%wt的聚合物(M)。

12. 一种移动电子装置,包含至少一个由如前述权利要求中任一项所述的氟聚合物组合物制成的零件。

13. 如权利要求12所述的移动电子装置,所述装置选自由以下项组成的组:移动电话、个人数码助理、笔记本电脑、平板电脑、收音机、照相机以及照相机附件、手表、计算器、音乐播放机、全球定位系统接收器、便携式游戏机、硬盘驱动器以及其他电子存储装置。

14. 如权利要求13所述的移动电子装置,所述移动电子装置外壳选自由移动电话外壳、平板外壳、笔记本电脑外壳以及平板电脑外壳组成的组。

15. 一种用于制造移动电子装置的零件的方法,所述方法包括对如权利要求1至11中任一项所述的组合物(C)进行模制以便提供所述零件。

16. 一种用于制造移动电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:

- a. 提供作为部件的至少电路板、屏幕和电池;
- b. 由如权利要求1至11中任一项所述的氟聚合物组合物(C)模制至少一个零件;以及
- c. 将所述部件中的至少一个与所述零件进行组装或者将所述部件中的至少一个安装在所述零件上。

## 包含半晶质热塑性氟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62/471127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] 本发明涉及一种具有改进的抗冲击性和出色的可燃性行为的氟聚合物组合物、其制造方法、以及一种使用该氟聚合物组合物制造成型零件的方法,以及一种使用所述零件制造移动电子装置的方法。

### 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服务,这都是由于装置和网络系统的发展。

[0004] 虽然为了方便起见,经常希望的是这些装置是小型且重量轻的,它们仍需要具有一定的结构强度,使得它们在正常操作和偶然掉落时不会被损坏。因此,通常内置在这样的装置中的是结构零件,其主要功能是为装置提供强度和/或刚度和/或抗冲击性,并且有可能还为装置的各种内部部件和/或移动电子装置壳体(外部外壳)的一部分或全部提供安装位置,同时确保在部件之间的电绝缘/电屏障,并且具有合适的抗燃性能以符合严格的适用标准和法规要求。此类装置的塑料零件因此由以下材料制成,这些材料易于加工成各种各样且复杂的形状,能够承受频繁使用的严格性(包括出色的抗冲击性),通常具有电绝缘能力,并且这些材料可以满足具有挑战性的可燃性性能而不干扰上述性能特征曲线。

[0005] 对于在移动电子零件中使用的塑料材料的附加的要求是这些塑料材料应该耐受经常与这些便携式电子装置外壳接触的沾染剂。典型的沾染剂包括:化妆品(如口红、唇彩、唇线笔、唇蜜、唇膏、粉底、蜜粉、腮红),人工或天然着色剂(如在软饮料、咖啡、红酒、芥末、番茄酱以及番茄汁中存在的那些),染料以及颜料(如在染色的织物和皮革中发现的,用于制造便携式电子装置外壳的那些)。在与这些沾染剂接触中,这些便携式电子装置外壳可能易被沾染:防沾染特性因此对于维持所述便携式装置的式样美观是特别被欣赏的,特别是在所述便携式装置是颜色鲜艳的或白色或透明颜色的色调时。

[0006] 提供一种满足全部上述要求的聚合物组合物是此领域的一种持续性挑战,也就是说,该聚合物组合物具有足够的机械性能用于确保结构支撑(拉伸强度)并且还有一定的柔性以使得能够安装/组装(断裂伸长率)、能够耐受冲击和侵蚀性化学品、具有可着色性和耐沾染性,以及还确保符合不时如施加的与动力系统有关的严格的抗燃性要求,并且虽然已经尝试了基于各种塑料的解决方案,但是仍需要持续的改进以达到未满足的挑战。

[0007] 在此框架内,W0 2017/021208(苏威特种聚合物意大利公司(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT))09.02.2017披露了包括至少一个由氟聚合物组合物制成的零件的移动电子

装置,该氟聚合物组合物包含至少一种偏二氟乙烯聚合物和至少一种丙烯酸弹性体,这些移动电子装置具有显著改进的抗冲击性,同时仍维持VDF聚合物的其他有利特性,包括注射模制的零件中的可着色性、表面光洁度,可接受的耐沾染性和令人满意的机械性能。

## 发明内容

[0008] 在此框架内,本发明目的是提供一种基于使用基于氟化聚合物的具体的组合物的解决方案。

[0009] 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:

- 至少一种热塑性氟聚合物[聚合物(F)],当根据ASTM D3418确定时,所述聚合物(F)具有至少25J/g的聚合物(F-TPE)的熔化热( $\Delta H_f$ ),所述聚合物(F)以从50至95%wt的量存在;

- 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,

- (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)以从5至35%wt的量存在;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)、聚合物(F-TPE)和聚合物(M)的重量总和。

[0010] 本发明的另外的目的是一种用于制造移动电子装置的零件的方法,所述方法包括对所述组合物(C)进行模制以便提供所述零件。

[0011] 本发明的还另一个目的是移动电子装置的制造,所述方法包括以下步骤:

- a. 提供作为部件的至少电路板、屏幕和电池;b. 提供至少一个如以上详述的由该聚合物组合物(C)制成的零件;以及

- c. 将所述部件中的至少一个与所述零件进行组装或者将所述部件中的至少一个安装在所述零件上。

[0012] 本申请人已经出人意料地发现,由于在刚性的偏二氟乙烯聚合物基质中结合了上述量的聚合物(F-TPE),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移动电子装置的零件的特性的特别有利的组合。更具体地,组合物(C)具有良好的机械特性,并且同时具有出色的抗冲击性和优异的耐沾染性,同时仍维持优异的可燃性。

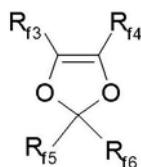
## 具体实施方式

[0013] 聚合物(F)

[0014] 表述“热塑性氟聚合物”和“聚合物(F)”在本发明的框架内用于指示包含衍生自一种或多种氟化单体的重复单元的聚合物。特别地,聚合物(F)总体上选自包含衍生自包含一个或多个氟原子的烯键式不饱和单体的重复单元的加聚聚合物,其通常选自由以下项组成

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)、全氟异丁烯;
- (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 (VF)、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>。

[0015] 优选地,本发明的聚合物(F)是部分氟化的氟聚合物,因为它们的更易可加工性和成本优势。

[0016] 为了本发明的目的,术语“部分氟化的氟聚合物”旨在表示任何氟聚合物,其包含:

- 衍生自至少一种氟化单体的重复单元;以及
- 衍生自至少一种包含至少一个氢原子的烯键式不饱和单体(在下文中,含氢单体)的重复单元。

[0017] 氟化单体和含氢单体可为相同单体或可为不同单体。

[0018] 部分氟化的氟聚合物有利地包含相对于该部分氟化的氟聚合物的重复单元的总数目超过1%mol、优选超过5%mol、更优选超过10%mol的衍生自含氢单体的重复单元。

[0019] 部分氟化的氟聚合物有利地包含相对于该部分氟化的氟聚合物的重复单元的总数目超过25%mol、优选超过30%mol、更优选超过40%mol的衍生自氟化单体的重复单元。

[0020] 如果氟化单体是含氢氟化单体,例如像偏二氟乙烯、三氟乙烯、氟乙烯,则部分氟化的氟聚合物可以是包含衍生自所述含氢氟化单体的重复单元的均聚物,或是包含衍生自所述含氢氟化单体和至少一种其他单体的重复单元的共聚物,其可以不含氟原子或是氟化的。

[0021] 更优选地,聚合物(F)选自:

(A-1) 共聚物,其包含(a1-1)衍生自至少一种选自四氟乙烯和三氟氯乙烯的全(卤)氟单体的重复单元,和(a1-2)衍生自至少一种选自由乙烯、丙烯和异丁烯(优选乙烯)组成的组的无氟氢化单体的重复单元,通常其中一种或多种全(卤)氟单体/一种或多种氢化共聚单体的摩尔比为从30:70至70:30,任选地含有以基于一种或多种全(卤)氟单体/一种或多种氢化共聚单体的总量按摩尔计从0.1%至30%的量的一种或多种共聚单体;

(A-2) 偏二氟乙烯(VDF)聚合物。

[0022] 聚合物(F)优选是偏二氟乙烯聚合物。

[0023] 表述偏二氟乙烯聚合物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50%的所述重复单元衍生自偏二氟乙烯(VDF)。

[0024] 偏二氟乙烯聚合物[聚合物(VDF)]优选是包含以下项的聚合物:

(a')按摩尔计至少60%、优选按摩尔计至少75%、更优选按摩尔计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(VDF)的重复单元的总摩尔。

[0025] 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)。

[0026] 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。

[0027] 因而,偏二氟乙烯聚合物[聚合物(VDF)]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60%、优选按摩尔计至少75%、更优选按摩尔计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(VDF)的重复单元的总摩尔。

[0028] 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(VDF)中,而这些成分基本上不改变聚合物(F)的行为和特性。

[0029] 作为在本发明中有用的聚合物(VDF)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。

[0030] 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。

[0031] 聚合物(VDF)的熔体指数在根据在230℃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。

[0032] 聚合物(VDF)的熔体指数在根据在230℃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。

[0033] 上述范围中的熔体指数对于确保组合物(C)的良好可加工性是特别有效的。

[0034] 聚合物(VDF)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( $T_{m2}$ )。

[0035] 氟化热塑性弹性体[聚合物(F-TPE)]

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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)。

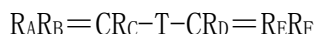
[0039] 可替代地,嵌段(A)通常被称为软嵌段(A);可替代地,嵌段(B)通常被称为硬嵌段(B)。

[0040] 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。

[0041] 氟化单体可进一步包含一个或多个其他卤素原子(Cl、Br、I)。

[0042] 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。

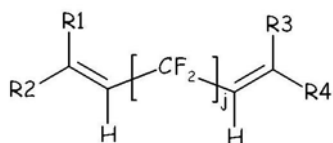
[0043] 弹性体嵌段(A)可进一步包含衍生自至少一种具有下式的双-烯烃[双-烯烃(OF)]的重复单元:



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、Cl、 $C_1$ - $C_5$ 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。

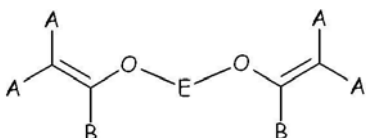
[0044] 双-烯烃(OF)优选选自由具有式(OF-1)、(OF-2)和(OF-3)中任一项的那些组成的组:

(OF-1)

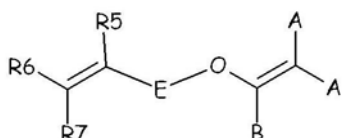


其中j是包括在2与10之间、优选在4与8之间的整数,并且 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 彼此相同或不同,选自由H、F、 $C_1$ - $C_5$ 烷基和 $C_1$ - $C_5$ (全)氟烷基组成的组;

(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H、F、 $C_1$ - $C_5$ 烷基以及 $C_1$ - $C_5$  (全) 氟烷基组成的组。

[0045] 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。

[0046] 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);

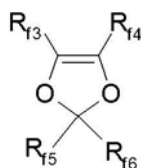
(b) 不同于VDF的含氢的 $C_2$ - $C_8$ 氟烯烃,如氟乙烯、三氟乙烯(TrFE)、六氟异丁烯(HFIB)、具有式 $CH_2=CH-R_{f1}$ 的全氟烷基乙烯,其中 $R_{f1}$ 是 $C_1$ - $C_6$ 全氟烷基;

(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。

[0047] 一个或多个嵌段 ( $A_{VDF}$ ) 和 ( $A_{TFE}$ ) 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由以下项组成的组： $C_2$ - $C_8$ 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。

[0048] 优选地弹性体嵌段 (A) 是如以上详述的嵌段 ( $A_{VDF}$ )，所述嵌段 ( $A_{VDF}$ ) 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 ( $A_{VDF}$ ) 的序列的重复单元的总摩尔，

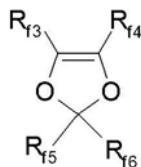
-按摩尔计从45%至80%的衍生自偏二氟乙烯 (VDF) 的重复单元，  
 -按摩尔计从5%至50%的衍生自至少一种不同于VDF的氟化单体的重复单元，  
 -任选地，按摩尔计最高达1.0%的衍生自至少一种如以上详述的双-烯烃 (OF) 的重复单元；以及

-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。

[0049] 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)  $C_2$ - $C_8$ 全氟烯烃，如四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)；
- (b) 含氢的  $C_2$ - $C_8$ 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  $CH_2=CH-R_{f1}$  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

-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。

[0050] 更具体地，嵌段 (B) 可以选自自由以下项组成的组：

-嵌段 ( $B_{VDF}$ )，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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 聚合物(M)

[0056] 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。

[0057] 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%。

[0058] 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。

[0059] 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)。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 组合物(C)

[0063] 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7%wt;和/或有利地是至多33%wt。

[0064] 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)中组合物(F)的量是至少55%wt和/或是至多95%wt。

[0065] 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。

[0066] 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65至95%wt、优选从67至93%wt、更优选从70至90%wt的聚合物(F-TPE)以及
  - 从5至35%wt、优选从7至33%wt、更优选从10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。

[0067] 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55至90%wt、优选从60至85%wt的聚合物(F-TPE);
- 从7至30%wt、优选从10至27%wt的聚合物(F);以及
- 从3至20%wt、优选从5至18%wt的聚合物(M)。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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重量份的一种或多于一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。

[0079] 制造组合物(C)的方法

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 因此,在粒料形式下制造组合物(C)是通常的做法。

[0084] 移动电子装置

[0085] 本发明进一步涉及一种移动电子装置,其包括至少一个由如以上详述的氟聚合物组合物[组合物(C)]制成的零件。

[0086] 术语“移动电子装置”旨在表示被设计用于便利地运送并且在各种地点使用同时例如通过无线连接或移动网络连接来交换/提供数据访问的任何电子装置。移动电子装置的代表性实例包括移动电话、个人数码助理、笔记本电脑、平板电脑、收音机、照相机以及照相机附件、手表、计算器、音乐播放机、全球定位系统接收器、便携式游戏机、硬盘驱动器以及其他电子存储装置等等。

[0087] 根据本发明的移动电子装置的至少一个零件可以选自以下大的制品清单,如配

件、卡扣式零件、相互可移动的零件、功能元件、操作元件、追踪元件、调节元件、载体元件、框架元件、开关、接插件和外壳的(内部和外部)部件,这些可以值得注意地通过注射模制、挤出或其他成型工艺生产。

[0088] 特别地,聚合物组合物(C)非常适合用于生产移动电子装置的外壳部件。

[0089] 因此,根据本发明的移动电子装置的该至少一个零件有利地是移动电子装置外壳的部件。“移动电子装置外壳”是指移动电子装置的后盖、前盖、天线外壳、框架和/或骨架中的一个或多个。该外壳可以是单部件制品或者更经常地可以包含两个或更多个部件。“骨架”指的是结构部件,其上安装有该装置的其他部件如电子器件、微处理器、屏幕、键盘以及小键盘、天线、电池插座等。该骨架可以是该移动电子装置的外部不可见或者仅部分可见的内部部件。该外壳可以为该装置的内部部件提供保护使其免受来自环境因素(如液体、灰尘等)的冲击以及污染和/或损害。外壳部件如盖也可以为暴露于该装置外部的某些部件(如屏幕和/或天线)提供实质性的或主要的结构支撑以及冲击防护。还可以设计外壳部件用于其美学外观和触感。

[0090] 在优选的实施例中,该移动电子装置外壳选自以下项组成的组:移动电话外壳、平板外壳、笔记本电脑外壳、以及平板电脑外壳。当根据本发明的移动电子装置的零件是移动电话外壳时获得了优异的结果。

[0091] 根据本发明的移动电子装置的至少一个零件的有利地特征在于:所述零件的扁平部分的厚度平均上是0.9mm或更少,优选0.8mm或更少,更优选0.7mm或更少,还更优选0.6mm或更少并且最优选0.5mm或更少。术语“平均上”在此旨在指的是基于在该零件的至少一个扁平部分的至少3个点上对其厚度进行的测量的零件的平均厚度。

[0092] 用于制造零件的方法

[0093] 本发明的另外的目的是一种用于制造如以上详述的移动电子装置的零件的方法,所述方法包括对组合物(C)进行模制以便提供所述零件。

[0094] 对组合物(C)进行模制以提供所述零件。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。

[0095] 然而,一般应理解,特别在该移动电子装置的所述零件具有复杂的设计时,注射模制技术是最通用的,并且被广泛使用。

[0096] 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。

[0097] 在本发明的另一个实施例中,用于制造移动电子装置的零件的方法包括以下步骤:机加工标准形状的制品以便获得具有与所述标准形状的制品不同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。

[0098] 根据本发明的移动电子装置的零件可以通过任何已知的用于实现的方法用金属涂覆,如真空沉积法(包括加热待沉积的金属的各种方法)、化学镀、电镀、化学气相沉积、金属溅射、以及电子束沉积。因此,如以上详述的方法可以额外地包括至少一个附加的步骤,

该步骤包括将至少一种金属涂覆到所述零件的表面的至少一部分上。

[0099] 虽然金属可很好地粘附到零件上而无须任何特殊的处理,通常将使用一些本领域众所周知的方法来改进粘附性。这个的范围可以为表面的简单磨损使其变粗糙、粘合促进剂的添加、化学刻蚀、通过暴露于等离子体和/或辐射(例如激光或UV辐射)的表面功能化或这些的任何组合。

[0100] 另外,一些金属涂覆方法包括至少一个步骤,其中零件被浸在酸浴中。多于一种金属或金属合金可以被镀在由聚合物组合物(C)制成的零件上,例如一种金属或合金因为其良好的粘附性可以直接镀在表面上,而另一种金属或合金因为它具有更高的强度和/或刚度可以镀在其上。形成该金属涂层的有用的金属和合金包括铜、镍、铁-镍、钴-镍、和铬,以及这些在不同的层中的组合。优选的金属和合金是铜、镍、和铁-镍,并且镍是更优选的。零件的表面可以完全地或部分地用金属涂覆。在零件的不同区域,金属层的厚度和/或数量、和/或金属层的组成可以不同。金属可以图案形式进行涂覆以有效地改进零件的某些区段中的一种或多种特性。

[0101] 如从以上方法获得的零件一般与其他部件组装以便制造移动电子装置。

[0102] 用于制造移动电子装置的方法

[0103] 本发明的还另一个目的是移动电子装置的制造,所述方法包括以下步骤:

a. 提供作为部件的至少电路板、屏幕和电池;b. 提供至少一个如以上详述的由该聚合物组合物(C)制成的零件;

c. 将所述部件中的至少一个与所述零件进行组装或者将所述部件中的至少一个安装在所述零件上。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 原材料

[0107] **SOLEF® 6008/0001** PVDF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)。

[0108] **OPTIX® CA51** PMMA是从Plaskolite股份有限公司可商购的具有约15.0g/10min的熔体流动速率(230°C/3.8kg,ASTM D1238)的聚甲基丙烯酸甲酯均聚物(CA51,在下文中)。

[0109] **SOLEF® XPH-909** PVDF是包含70%wt的**SOLEF® 6008** PVDF、15%wt的**PARALOID® EXL 2314**丙烯酸弹性体、和15%wt的CA51的组合物(XPH-909,在下文中)。

[0110] **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)。

[0111] 制备实例



## [0112] 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): $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$ (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<sup>®</sup> 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。

[0113] 表1

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

[0114]

[0115] 用于制备用来制造注射模制零件的组合物通用程序

[0116] 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℃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。

[0117] 表2

	实例1C	实例2	实例3C	实例4C

F-TPE-1	100	25		
6008		75	100	
XPH-909				100
ZnS	2			

[0118] 用于注射模制零件的通用程序

[0119] 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 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。

[0120] 注射模制条件是使得熔体温度是约190℃-210℃,并且模具温度被设定为35℃。

[0121] 注射模制样品的特性-机械特性

[0122] 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。

[0123] 表3

拉伸特性	实例 1C	实例 2	实例 3C	实例 4C
弹性模量 (MPa)	11.69	1300	2000	1800
断裂拉伸应变 (%)	420	98	50	91
断裂拉伸强度 (MPa)	7.49	28	35	27
屈服拉伸强度 (MPa)	7.56	33.9	55	34

[0124] 注射模制样品的特性-挠曲特性

[0125] 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。

[0126] 表4

挠曲特性	实例 1C	实例 2	实例 3C	实例 4C
挠曲 弹性模量 (MPa)	20.6	1061	2200	1260
在 5%应变下的挠 曲应力 (MPa)	1.52	41	78	39

[0127] 注射模制样品的特性-颜色/耐沾染性

[0128] 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5

试验	L*	a*	b*	C*	h*
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/原始的					
实例 1C	96.32	-0.23	3.1	3.11	94.21
实例 2	73.47	1.29	10.15	10.24	82.77
实例 3C	62.61	-0.04	1.41	1.41	91.71
实例 4C	91.45	-0.35	-0.73	0.81	244.55
沾染番茄酱并且清洁之后					
实例 1C	94.56	-0.59	9.54	9.56	93.56
实例 2	74.14	0.89	9.16	9.21	84.45
实例 3C	62.45	-0.07	2.33	2.34	91.68
实例 4C	90.18	-0.53	0.54	0.75	134.54
沾染芥末并且清洁之后					
实例 1C	95.28	-2.3	16.23	16.39	98.05
实例 2	75.11	-0.35	12.49	12.49	91.6
实例 3C	62.3	-1.08	4.71	4.83	102.9
实例 4C	90.58	-4.1	10.64	11.41	111.09
沾染防晒剂并且清洁之后					
实例 1C	96.54	-0.53	4.89	4.92	96.16
实例 2	73.6	1.21	9.76	9.83	82.91
实例 3C	63	-0.07	1.36	1.36	93.1
实例 4C	90.52	-0.56	-1.38	1.48	247.98
沾染皮脂并且清洁之后					
实例 1C	94.27	-0.03	8.16	8.16	90.19
实例 2	72.9	1.19	9.29	9.36	82.73
实例 3C	62.19	-0.05	1.14	1.14	92.64
实例 4C	90.68	-0.48	-1.23	1.32	248.76

[0129] 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。

[0130] 表6

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	94.56	-0.59	9.54	9.56	93.56	6.68	5.73
实例 2	0.66	-0.4	-0.99	-1.03	0.28	1.26	0.82
实例 3C	-0.17	-0.03	0.92	0.92	0	0.94	0.87
实例 4C	-0.36	-0.05	1.81	-0.6	-1.71	1.85	1.78

CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/芥末							
实例 1C	95.28	-2.3	16.23	16.39	98.05	13.34	11.68
实例 2	1.63	-1.64	2.33	2.26	1.74	3.29	2.31
实例 3C	-0.32	-1.04	3.3	3.42	0.51	3.47	3.25
实例 4C	0.03	-3.62	11.91	10.05	-7.36	12.45	11.9
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/防晒剂							
实例 1C	96.54	-0.53	4.89	4.92	96.16	1.83	1.6
实例 2	0.12	-0.07	-0.4	-0.4	0.02	0.42	0.28
实例 3C	0.38	-0.03	-0.05	-0.05	0.03	0.39	0.2
实例 4C	-0.03	-0.08	-0.1	0.13	-0.03	0.13	0.12
CIE L-a-b 和 CIE L-C-h 值/皮脂							
实例 1C	94.27	-0.03	8.16	8.16	90.19	5.47	4.57
实例 2	-0.58	-0.1	-0.87	-0.87	-0.01	1.04	0.66
实例 3C	0.13	0	0.04	-0.04	-0.01	0.13	0.07
实例 4C	-0.42	-0.01	-0.28	-0.27	0.02	0.5	0.33

[0131] 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中添加偏二氟乙烯时耐沾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沾染剂(代表了移动电子产品及其附件在它们的日常使用中可能暴露于其的常见试剂)之后在色空间中距离(同时就  $\Delta E$  和  $\Delta 94$  而言)更小。

[0132] 根据UL标准的可燃性性能

[0133] 根据UL方法对于其阻燃性特性测试注射模制样品。结果总结在下表中。

[0134] 表7

	实例 1C	实例 2	实例 3C	实例 4C
最长的 T1	0	0	0	204
最长的 T2	0	0	0	218
余辉 + T2	0	0	0	396
T1+T2	0	0	0	1087

烧到夹具	0	0	0	5
点燃的棉花	0	0	0	5
UL 等级	V-0	V-0	V-0	NR
厚度	3.15	3.00	3.20	3.20