

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 487**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2008 E 08756752 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2155823**

54 Título: **Elastómeros de fluorosilicona para un funcionamiento a alta temperatura**

30 Prioridad:

08.06.2007 US 933921 P

20.03.2008 US 38120

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.10.2013

73 Titular/es:

DOW CORNING CORPORATION (100.0%)

2200 WEST SALZBURG ROAD

MIDLAND, MICHIGAN 48686-0994, US

72 Inventor/es:

CHORVATH, IGOR;

DEGROOT, JR., JON, VIERLING;

DIPINO, MICHAEL;

DRAKE, ROBERT, ANDREW;

LAWSON, DAVID, W.;

ROBSON, STEVEN;

SHAWL, DAVID y

TONGE, LAUREN, MARIE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 425 487 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Elastómeros de fluorosilicona para un funcionamiento a alta temperatura

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica la prioridad con respecto a la solicitud US-60/933921, presentada el 8 de junio de 2007, y la solicitud US-61/038120 presentada el 20 de marzo de 2008.

Campo técnico

10 Esta descripción se refiere a composiciones con una base de elastómero de fluorosilicona que contienen un estabilizador que proporciona elastómeros de fluorosilicona curados con un rendimiento mejorado a altas temperaturas. El estabilizador comprende negro de carbón, carbonato de calcio, óxido de hierro, y opcionalmente óxido de cinc. El estabilizador es especialmente útil para preparar elastómeros de fluorosilicona curados para juntas tóricas, conectores, y fabricar tubos de automóvil.

Antecedentes

15 Las aplicaciones de automoción que utilizan caucho de fluorosilicona se ven sometidas continuamente a prueba para demostrar mejoras en el rendimiento. Las tendencias tecnológicas exigen una resistencia cada vez mayor al calor y a la exposición a sustancias químicas. Por ejemplo, en Europa Occidental se continúa mostrando un crecimiento significativo en coches para pasajeros con un turbomotor diesel, a costa de automóviles equivalentes con motor de gasolina. En EE. UU., se ha experimentado un crecimiento similar en el mercado de las camionetas. De modo que las temperaturas de funcionamiento de los tubos, especialmente de los turbomotores diesel, están aumentando. Asimismo se buscan mejoras en la resistencia del aceite y del combustible. De forma típica, los tubos
20 utilizados en aplicaciones de automoción tienen una estructura en varias capas que consiste en un refuerzo de tejido encapsulado con caucho de silicona (clasificado como elastómero VMQ por la ASTM (American Society of Test Methods)) y forrado internamente con una capa de fluoroelastómero (FVMQ). Generalmente, la estabilidad frente al calor de los elastómeros de fluorosilicona (FVMQ) es inferior a la de los elastómeros de silicona (que es un caucho o elastómero de silicona que no contiene fluoro como VMQ). En W02006/007268 se describen vulcanizados de silicona de elastómero que tienen buenas propiedades frente a las altas temperaturas, en EP-1024164 se describe una composición de caucho de silicona que comprende de 0,05% a 10% en peso de polvo de óxido de cerio.

30 Existe una necesidad de mejorar la estabilidad frente al calor de los elastómeros de fluorosilicona que se utilizan en aplicaciones de automoción y, en especial para su uso en juntas tóricas, conectores, y en la fabricación de tubos. Mientras que los estabilizadores térmicos, como óxido de cerio hidratado o hidróxidos de cerio, se sabe que proporcionan resistencia térmica a dichas formulaciones de elastómero de silicona, existe la necesidad de mejorar la resistencia térmica a temperaturas incluso más altas. Además, existe la necesidad de mejorar dicha resistencia al aceite de los elastómeros de fluorosilicona a temperaturas de automóvil operativas. Se busca ambas mejoras a la vez que se mantiene un determinado criterio de rendimiento, como la resistencia a la tracción y la elongación, del elastómero de fluorosilicona.

35 Los presentes inventores han descubierto una composición estabilizadora, que cuando se añade a composiciones con una base de elastómero de silicona, proporcionan una mejora en las propiedades de envejecimiento por efecto del calor al elastómero de silicona curado frente a elastómeros de silicona similares utilizando componentes estabilizadores térmicos convencionales. Cuando el elastómero de silicona es una base de elastómero de fluorosilicona, la composición estabilizadora proporciona un envejecimiento por efecto del calor mejorado y una
40 resistencia al aceite del elastómero de fluorosilicona curado. Los elastómeros de fluorosilicona mejorados son especialmente útiles en varias aplicaciones para automóviles, como juntas tóricas, conectores, o un forro interior para tubos de turbocompresor basados en caucho de silicona.

Sumario

Esta descripción se refiere a una composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar y que comprende:

- 45 A) De 70% a 95% en peso de una base de elastómero de fluorosilicona,
B) De 1,5% a 40% en peso de un estabilizador que comprende;
B¹) Negro de carbón,
B²) Carbonato de calcio,
B³) Óxido de hierro,
50 B⁴) Opcionalmente óxido de cinc,

en el que la cantidad de partes en peso de los componentes B¹, B², B³, y opcionalmente B⁴ utilizada en 100 partes en peso del estabilizador puede variar de 2 a 50 partes, y

C) De 0,1% a 3% en peso de un agente de curación,

con la condición de que el % en peso de los componentes A), B), y C) sume 100% en peso.

5 En una realización, la base de elastómero de fluorosilicona comprende;

A¹) Un polidiorganopolisiloxano perfluoroalquilo,

A²) Una carga reforzante,

A³) Un polidiorganopolisiloxano no fluorado opcional

A⁴) Hidróxido de cerio u óxido de cerio hidratado, y

10 A⁵) Un activador de adhesión opcional.

Esta descripción también se refiere a las composiciones de elastómero de fluorosilicona curado, el proceso para su preparación, y artículos de elaboración preparados a partir de los elastómeros de fluorosilicona curados.

Esta descripción además describe un proceso para mejorar la estabilidad térmica de elastómeros de fluorosilicona curados.

15 Descripción detallada

La base de elastómero de fluorosilicona

El componente A) en la presente descripción es una base de elastómero de fluorosilicona. En la presente memoria, una "base de elastómero de fluorosilicona" es una composición de silicona que, cuando se cura o vulcaniza posteriormente, proporciona un elastómero de fluorosilicona o caucho. La silicona hace referencia a organopolisiloxanos que contienen unidades de siloxano seleccionadas independientemente de unidades de siloxi (R₃SiO_{0,5}), (R₂SiO), (RSiO_{1,5}), o (SiO₂), en las que R puede ser un grupo orgánico monovalente. Estas unidades de siloxi se pueden combinar de varias maneras para formar estructuras cíclicas, lineales o ramificadas. La fluorosilicona en la presente memoria hace referencia a un organopolisiloxano en el que al menos un R sustituyente contiene un átomo de flúor, por ejemplo, un grupo perfluoroalquilo designado como R^f.

25 En una realización, el componente A) puede ser una base de elastómero de fluorosilicona que comprende;

A¹) Un polidiorganopolisiloxano perfluoroalquilo,

A²) Una carga reforzante,

A³) Un polidiorganopolisiloxano no fluorado opcional,

A⁴) Hidróxido de cerio u óxido de cerio hidratado, y

30 A⁵) Un activador de adhesión opcional.

cada uno de los cuales se describe con más detalle a continuación.

Las bases de elastómero de fluorosilicona son conocidas en la técnica y comprenden un perfluoroalquilo polidiorganosiloxano (A¹), una carga reforzante (A²), y opcionalmente un polidiororganosiloxano no fluorado (A³). De forma típica, al menos 90% en moles de las unidades repetidas de polidiororganosiloxano que contiene perfluoroalquilo en A¹ se describen mediante la fórmula R^fCH₂CH₂(CH₃)SiO_{2/2}, y hasta 10% en moles de las unidades repetidas se describen mediante la fórmula R^f₂SiO, R^f es un grupo perfluoroalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R^f se selecciona, independientemente de metil, fenil y vinilo. El grupo perfluoroalquilo es de forma típica CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₇F₁₅ y C₁₀F₂₁. Los grupos de bloqueo final del polidiororganosiloxano que contiene perfluoroalquilo son hidroxilo o triorganosililo, p. ej., trimetilsililo o dimetilvinilsililo. La elección de unidades repetidas y/o grupos de bloqueo final se determina por la reacción de curado deseada para convertir la base de elastómero de fluorosilicona a un elastómero de fluorosilicona curado. Por ejemplo, cuando la base de elastómero está curada por una combinación de catalizador de reacción de adición de organohidrogensiloxano o por un peróxido específico de vinilo, los grupos de bloqueo final o las unidades repetidas de polidiororganosiloxano contendrán radicales alquénilos como grupos de vinilo. El polidiororganosiloxano que contiene perfluoroalquilo de forma típica tiene una viscosidad de 1000 Pa·s o superior para una base de elastómero de fluorosilicona líquido y, de forma alternativa, superior a 10.000 Pa·s, de modo que tiene una consistencia similar a la goma para las bases de elastómero de fluorosilicona de alta consistencia. Los polidiororganosiloxanos que contienen perfluoroalquilo útiles en el presente método y composición están disponibles comercialmente. Un polidiororganosiloxano que contiene perfluoroalquilo útil en nuestra invención se describe en US-3.179.619. Otro método de crear estos

5 polidiorganosiloxanos se describe en US-3.002.951. La última patente U.S enseña un método de preparar a partir de trímeros de siloxano cíclico, un polidiorganosiloxano que contiene perfluoroalquilo de elevado peso molecular que tiene radicales de perfluoroalquilo unidos a átomos de silicio. Los trímeros de siloxano cíclico utilizados en esta última patente US se muestran en US-2.979. 519. Otros métodos de crear polidiorganosiloxanos que contienen perfluoroalquilo se describen en US-3.274.153; US-3.294.740 y US-3.373.138.

10 El polidiorganosiloxano que contiene perfluoroalquilo puede ser un tipo individual de homopolímero o copolímero o puede ser una mezcla de varios homopolímeros, copolímeros o homopolímeros y copolímeros. De forma típica, el polidiorganosiloxano que contiene perfluoroalquilo es un polimetilo-(3,3,3-trifluoropropil)siloxano bloqueado al final con hidroxilo o bloqueado al final con vinilo, en el que al menos 99% en moles de las unidades que se repiten son metil -3,3,3-trifluoropropilsiloxi.

La cantidad del polidiorganopolisiloxano perfluoroalquilo utilizado en la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar puede variar, aunque de forma típica comprende de 50 a 95, de forma alternativa de 60 a 90, de forma alternativa de 70 a 85, en porcentaje de peso de la composición.

15 Las cargas reforzantes de la base de elastómero de fluorosilicona son de forma típica una sílice. Se encuentran disponibles comercialmente muchas formas de sílice como sílice de pirólisis, sílice precipitada, aerogel de sílice y xerogel de sílice. De forma típica, la carga reforzante de sílice tiene una superficie específica de al menos 100 m²/g y, de forma alternativa, al menos 200 m²/g. La carga reforzante de sílice se puede añadir en cualquier cantidad que proporcione el refuerzo deseado sin que afecte negativamente a otras propiedades del elastómero. Generalmente, las cantidades de 5-100 partes de carga reforzante de sílice por 100 partes de polidiorganosiloxano que contiene perfluoroalquilo son útiles. De este modo, la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar, puede contener un porcentaje en peso de 2,5 – 47,5 de la carga reforzante.

20 De forma típica la carga reforzante de sílice se trata con un agente anticrepe. Este agente se puede añadir para tratar la carga reforzante de sílice antes de que se añada al polidiorganosiloxano que contiene perfluoroalquilo, o se puede añadir (in situ) para tratar la carga reforzante de sílice mientras el polidiorganosiloxano que contiene perfluoroalquilo se está mezclando con la carga reforzante de sílice. Ejemplos de agentes anticrepe incluyen los siguientes y sus mezclas: silanos, por ejemplo, trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, metiltrimetoxisilano y 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano; silazanos, p. ej., tetrametildivinildisilazano, hexametildisilazano, y tetrametidi(3,3,3-trifluoropropil)disilazano; siloxanos cíclicos, p. ej., diorganosiloxanos cíclicos; y polidiorganosiloxanos de bajo peso molecular, p. ej., polidimetilsiloxano bloqueado al final con hidroxilo, polimetilvinilsiloxano bloqueado al final con hidroxilo, polimetil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano bloqueado al final con hidroxilo y copolímeros de estos silanos, silazanos o siloxanos. Los agentes anticrepe preferidos son polidiorganosiloxanos de bajo peso molecular y silazanos. Los agentes anticrepe se pueden añadir en cualquier cantidad lo que reducirá el endurecimiento del crepe y no afectará negativamente a las propiedades del elastómero. Las cantidades típicas están en un intervalo de 0,1 a 15 en porcentaje de peso de la base de elastómero de fluorosilicona.

25 El componente A³) es un polidiorganopolisiloxano no fluorado opcional. De forma típica, el polidiorganosiloxano no fluorado opcional es una goma de polidiorganosiloxano o polímero en el que al menos 50% de los sustituyentes orgánicos totales unidos a los átomos de silicio son grupos metilo. Otros sustituyentes orgánicos en el polidiorganosiloxano pueden ser grupos vinilo o fenilo. Cuando están presentes, los grupos vinilo deberían comprender no más de un 2,5% del número total de sustituyentes con enlace de silicio. Los ejemplos del componente (A³) pueden incluir; un dimetilpolisiloxano con terminación dimetilvinilsiloxi, un copolímero con terminación dimetilvinilsiloxi de metilvinilsiloxano y dimetilsiloxano, un copolímero con terminación silanol de metilvinilsiloxano y dimetilsiloxano, un copolímero con terminación dimetilvinilsiloxi de metilfenilsiloxano y dimetilsiloxano, un copolímero con terminación dimetilvinilsiloxi de metilfenilsiloxano, metilvinilsiloxano, y dimetilsiloxano, un copolímero con terminación dimetilvinilsiloxi de difenilsiloxano y dimetilsiloxano, un copolímero con terminación dimetilvinilsiloxi de difenilsiloxano, metilvinilsiloxano, y dimetilsiloxano,

30 La elección de goma de polidiorganosiloxano o polímero está determinada por la consistencia de la base de elastómero de fluorosilicona. De forma típica los polímeros de polidiorganosiloxano se añaden a formas líquidas de las bases de elastómero de fluorosilicona mientras que las formas con una base de fluorosilicona de alta consistencia pueden utilizar polímeros o gomas de polidiorganosiloxano. De forma típica, la goma de polidiorganosiloxano tiene una plasticidad de al menos 100 mm/100 según las medidas del plastímetro Williams, de forma alternativa las gomas tienen una plasticidad dentro del rango de 125 mm/100 a 185 mm/100.

35 El componente A⁴) es hidróxido de cerio u óxido de cerio hidratado. La adición de hidróxido de cerio o hidrato a las composiciones de elastómero de silicona para la estabilización del calor es conocida. Sin embargo, dichas composiciones tienen una estabilidad frente al calor limitada, de forma típica a 200 °C. La presente composición estabilizadora (componente B) proporciona estabilidades térmicas de forma típica que superan los 200 °C cuando se utilizan junto con estabilizadores térmicos convencionales como óxido de cerio hidratado o hidróxido de cerio. El óxido de cerio hidratado o el hidróxido de cerio útil como componente A⁴ incluye aquellos compuestos de cerio que tienen la fórmula Ce(OH)₄ · xH₂O [número de registro CAS 12014-56-1]. La cantidad de óxido de cerio hidratado o hidróxido de cerio puede variar, aunque de forma típica comprende de 0,1% a 10% en peso de la composición de

elastómero de silicona. Para garantizar una mezcla óptima y lo más uniforme posible, de forma típica se prepara una "mezcla maestra" del componente de óxido de cerio hidratado o hidróxido de cerio mezclando el componente A⁴ con una parte de la base de fluorosilicona o del componente polidiorganopolisiloxano no fluorado (A¹ o A³). A continuación, se puede añadir el componente de óxido de cerio hidratado o hidróxido de cerio del que se ha preparado una mezcla maestra a la composición de elastómero de fluorosilicona. Dichas composiciones en las que se ha preparado una mezcla maestra que están disponibles comercialmente y que son útiles en las presentes composiciones incluyen modificador SILASTIC[®] HT-1 (Dow Corning Corporation, Midland, MI, EE. UU.).

El componente A⁵) es un activador de adhesión opcional. Cuando se utiliza el activador de adhesión se añade a la composición de silicona para mejorar la adhesión del elastómero de fluorosilicona a otros componentes de caucho o elastoméricos en un artículo manufacturado, como un ensamblaje de tubo. De forma alternativa, el activador de adhesión se puede añadir a otra composición o componente en un artículo fabricado. Por ejemplo, en una construcción de tubo con varias capas, el activador de adhesión opcional se puede añadir al componente de caucho de silicona, que está en contacto con las composiciones de elastómero de fluorosilicona curado descritas. El activador de adhesión puede seleccionarse de un organohidrogenopolisiloxano modificado con fluoro que tiene la fórmula general



en la que x e y pueden variar de 1 a 200, de forma alternativa de 5 a 100, o de forma alternativa de 10 a 50,

Me es metil, y R^f es un grupo perfluoroalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono como se ha definido anteriormente. Los organohidrogenopolisiloxanos modificados con fluoro disponibles comercialmente adecuados como componente A⁵ incluyen; Reticulador SYL-OFF[®] Q2-7560, y Reticulador SYL-OFF[®] SL-7561 (Dow Corning Corporation, Midland, MI, EE. UU.). La cantidad del activador de adhesión en la composición puede variar, aunque de forma típica comprende de 0 a 10, de forma alternativa de 0,5% a 5% en peso del total.

La base de elastómero de fluorosilicona también puede incluir cargas para favorecer la extensión, como dióxido de titanio, cuarzo, óxido de magnesio, grafito, fibras de vidrio y microesferas de vidrio. La base de elastómero de fluorosilicona también puede incluir pigmentos, colorantes, retardantes de llama, aditivos para la estabilidad frente al calor adicional, aditivos para mejorar la compresión remanente y otros aditivos utilizados habitualmente en la técnica del caucho.

Las bases de elastómero de fluorosilicona representativas útiles en la presente descripción se detallan en US-3.179.619; US-4.882.368; US-5.081.172 y US-5.171.773, que se incluyen en la presente memoria como referencia en su totalidad.

De forma alternativa, se pueden utilizar bases de elastómero de fluorosilicona formadas previamente disponibles comercialmente. Ejemplos representativos no limitativos de dichas bases de elastómero de fluorosilicona incluyen; SILASTIC[®] FL 40-9201, FL 30-9201, LS-2840, LS2380U, LS-2860, LS-2380, y LS5-2040 (Dow Corning Corporation, Midland, MI, EE. UU.).

El componente estabilizador

El componente B) en la presente descripción es una composición estabilizadora. En la presente memoria, "estabilizador" hace referencia a una determinada combinación de componentes (B¹, B², B³, y de forma opcional B⁴) que se añaden a una composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar con el fin de mejorar o bien la estabilidad frente al calor o la resistencia al aceite de la composición de elastómero de fluorosilicona que posteriormente se cura. El componente estabilizador comprende;

B¹) Negro de carbón,

B²) Carbonato de calcio,

B³) Óxido de hierro, y

B⁴) Opcionalmente óxido de cinc,

cada uno de los cuales se describe con más detalle a continuación.

El componente B¹ es negro de carbón. El tipo y el origen del negro de carbón pueden variar. Ejemplos representativos no limitativos de negro de carbón, útil como componente (B¹) en la presente invención se pueden encontrar en artículos de resumen de esta clase de materiales como en: Chemical Economics Handbook-SRI International 2005, Carbon Black 731,3000A. De forma típica, el negro de carbón es amorfo y tiene un contenido en carbón de al menos 98%, un tamaño de partículas promedio de 0,05 micrómetros, una superficie específica de al menos 44 m²/g. Ejemplos representativos no limitativos de negro de carbón adecuado como componente B¹ en la presente descripción incluyen; Negro de carbón SUPERJET[®] (LB-1011) suministrado por Elementis Pigments Inc., Fairview Heights, IL 62208, EE. UU.; SR 511 suministrado por Sid Richardson Carbon Co, 3560 W Market Street,

Suite 420, Akron, OH 44333, EE. UU.; y N330, N550, N762, N990 (Degussa Engineered Carbons, Parsippany, NJ 07054, EE. UU.).

5 El componente B²) es carbonato de calcio. El tipo y el origen del carbonato de calcio pueden variar. Ejemplos representativos no limitativos de carbonato de calcio, útil como componente (B²) en la presente invención se pueden encontrar en artículos de resumen de esta clase de materiales como en: Chemical Economics Handbook-SRI International 2007, Calcium Carbonate 724,6000A. De forma típica, el carbonato de calcio tiene más de 99% de CaCO₃ y el tamaño de partículas medio es de 5 – 6 micrómetros. Ejemplos representativos no limitativos de carbonato de calcio adecuado como componente B² en la presente descripción incluyen; OMYA BLP[®] 3 (OMYA, Orgon, Francia).

10 El componente B³) es óxido de hierro. El tipo y el origen del óxido de hierro pueden variar. Ejemplos representativos no limitativos del óxido de hierro, útil como componente (B³) en la presente invención se pueden encontrar en artículos de resumen de esta clase de materiales como en: Chemical Economics Handbook-SRI International 2008, Inorganic Color Pigments 575,3000A. De forma típica, el óxido de hierro es un polvo micronizado que contiene al menos 95% de Fe₂O₃ y que tiene un tamaño de partículas medio de 0,2 micrómetros. Ejemplos representativos no limitativos de óxido de hierro adecuado como componente B³ en la presente descripción incluyen; Baryferrox[®] 130 BM (Lanxess Deutschland, GmbH, D-51369 Leverkusen, Alemania)

20 El componente B⁴) es óxido de cinc. El tipo y el origen del óxido de cinc pueden variar. Ejemplos representativos no limitativos del óxido de hierro, útil como componente (B⁴) en la presente invención se pueden encontrar en artículos de resumen de esta clase de materiales como en: Chemical Economics Handbook-SRI International 2007, Inorganic Zinc Chemicals 798,1000A. De forma típica, el óxido de cinc es al menos 99% de ZnO y tiene un tamaño de partículas medio de 0,1 micrómetros, y una superficie específica media de 9,0 m²/g. Ejemplos representativos no limitativos de óxido de cinc adecuado como componente B⁴ en la presente descripción incluyen; Kaddox 911 (Horsehead Corp., Monaca PA 15061, EE.UU.).

La cantidad de cada componente utilizado en el estabilizador B) puede variar del modo siguiente;

25 B¹) Negro de carbón, de 2 a 50 partes,
de forma alternativa, de 10 a 40 partes,
de forma alternativa, de 25 a 40 partes,
o de forma alternativa de 30 a 35 partes

30 B²) Carbonato de calcio, de 2 a 50 partes,
de forma alternativa, de 10 a 40 partes,
de forma alternativa, de 25 a 40 partes,
o de forma alternativa de 30 a 35 partes,

35 B³) Óxido de hierro, de 2 a 50 partes,
de forma alternativa, de 10 a 40 partes,
de forma alternativa, de 25 a 40 partes,
o de forma alternativa de 30 a 35 partes,

B⁴) Óxido de cinc, de 0 a 50 partes,
de forma alternativa, de 1 a 40 partes,
o de forma alternativa de 1 a 10 partes

40 en el que las partes representan la cantidad de cada componente en peso B¹, B², B³, y B⁴ en 100 partes en peso del estabilizador.

45 La cantidad del estabilizador (es decir, el peso total de los componentes B¹, B², B³, y B⁴) utilizados en la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar pueden variar de 1,5% – 40% en peso, de forma alternativa de 5% a 30% en peso, o de forma alternativa de 10% a 20% en peso de la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar total.

La manera en la que cada componente del estabilizador se añade y mezcla en la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar puede variar. Por ejemplo, se puede realizar primero una mezcla de componentes B¹ – B³ y opcionalmente B⁴ y añadir dicha mezcla a la composición con base de elastómero de fluorosilicona. De

5 forma alternativa, se puede añadir y mezclar cada componente individual en cualquier orden directamente a la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar. Para garantizar una mezcla óptima y lo más uniforme posible, de forma típica se prepara una "mezcla maestra" de cada componente estabilizador añadiendo el componente estabilizador individual con una parte del componente con base de fluorosilicona (A¹ o A³). A
 10 continuación, se puede añadir el componente estabilizador del que se ha preparado una mezcla maestra a la composición de elastómero de fluorosilicona. La técnica de mezcla maestra es especialmente útil para la adición de negro de carbón, óxido de hierro, y óxido de cinc. La cantidad del estabilizador requerido para una aplicación determinada se determina fácilmente por el experto en la técnica del caucho en función de la selección de la base de caucho de fluorosilicona (A), la selección de la composición del estabilizador (B), los requisitos de estabilidad frente
 15 al calor y el proceso seleccionado para preparar el elastómero de fluorosilicona curado. La composición del estabilizador puede afectar la capacidad de proceso de la base de elastómero de fluorosilicona. Sin embargo, las técnicas para superar dichos factores que afectan a la capacidad de proceso para los componentes añadidos similares a los estabilizadores presentes son bien conocidas. Dichas técnicas incluyen, la variación de la concentración, la forma de las partículas, y la actividad superficial de dichos componentes en la base del elastómero de silicona.

C) El agente de curación

Un agente de curación se añade a la base de elastómero de fluorosilicona que contiene el estabilizador para efectuar la formación de un elastómero de fluorosilicona curado. Los agentes de curación preferidos son los peróxidos orgánicos que son bien conocidos en la técnica de la silicona como agentes de curación. Ejemplos
 20 específicos de peróxidos adecuados que se pueden utilizar según el método de la presente invención incluyen: 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano; peróxido de benzoino; peróxido de dicumilo; t-butil peroxi O-tolueno; peroxiacetal cíclico; t-butil hidroperóxido; t-butil peroxipivalato; peróxido de lauroilo; t-amilo peroxi 2-etilhexanoato; viniltris(t-butil peroxi)silano; di-t-butil peróxido, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil) benceno; di-(2,4 diclorobenzoino) peróxido; 2,2,4-trimetilpentil-2-hidroperóxido; 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano-3, t-butil-peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato; hidroperóxido de cumeno; t-butil peroxibenzoato; y monohidroperóxido de diisopropilbenceno. La cantidad de peróxido orgánico no es importante. Una cantidad útil comprende de 0,1% a 3% en peso de la base de elastómero de fluorosilicona que contiene el estabilizador.

La base de elastómero de fluorosilicona que contiene el estabilizador también se puede curar mediante otros agentes de curación conocidos en la técnica, por ejemplo, una combinación de catalizador de reacción adición y organohidrogenopolisiloxano. El organohidrogenopolisiloxano de esta combinación debe contener al menos 2 átomos de hidrógeno con enlace de silicio en cada molécula. Ejemplos del organohidrogenopolisiloxano incluyen copolímeros de dimetilsiloxanometilhidrogensiloxano con terminación trimetilsiloxi, con copolímeros de dimetilsiloxanometilhidrogensiloxano con terminación hidrogendimetilsiloxi y compuestos similares. La estructura molecular puede ser de cadena recta, ramificada o cíclica y su grado de polimerización (DP) debería ser al menos 2.
 35 Entre los ejemplos del catalizador de reacción adición se incluyen los catalizadores de platino y de compuestos de platino, p. ej., platino negro, ácido cloroplatínico, tetracloruro de platino, complejos de olefina/ácido cloroplatínico, complejos de metilvinilsiloxano/ácido cloroplatínico y compuestos similares; o un catalizador termoplástico de micropartículas que contiene un catalizador de platino o de compuestos de platino como se ha descrito anteriormente; compuestos de rodio y carbonilo de cobalto.

40 En una realización la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar contiene;

- A¹) De 50% a 90% en peso del polidiorganopolisiloxano perfluoroalquilo,
- A²) De 2,5% a 47,5% en peso de la carga reforzante,
- A³) De 0,1% a 5% en peso del polidiorganopolisiloxano no fluorado,
- A⁴) De 0,1% a 10% en peso de hidróxido de cerio u óxido de cerio hidratado, y
- 45 B¹) De 1% a 6%, de forma alternativa de 2% a 5%, de forma alternativa de 3% a 5% en peso, de negro de carbón,
- B²) De 1% a 6% de forma alternativa de 2% a 5%, de forma alternativa de 3% a 5% en peso de carbonato de calcio,
- 50 B³) De 1% a 6% de forma alternativa de 2% a 5%, de forma alternativa de 3% a 5% en peso de óxido de hierro, y
- C) 0,1% – 3% en peso del agente de curación,

con la condición de que el % en peso de todos los componentes sume 100% en peso. Cada uno de los componentes se describe más arriba. En otra realización, la composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar además comprende un activador de adhesión seleccionado de un organohidrogenopolisiloxano

modificado con fluoro que tiene la fórmula promedio $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeHSiO})_x(\text{R}^f\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{SiO})_y(\text{SiMe}_3)_z$, como se ha descrito anteriormente.

5 El intervalo de temperatura para curar la base de elastómero de fluorosilicona puede ser la temperatura ambiente o una temperatura superior. Un intervalo de temperatura preferido es de 50 °C a 250 °C. El intervalo de temperatura debería ser suficiente para activar el catalizador utilizado.

Se puede producir un elastómero de fluorosilicona curado mezclando la composición de fluorosilicona que se ha descrito anteriormente, conformando la composición a una configuración deseada, y vulcanizando para producir un elastómero de silicona fluorado curado.

10 La composición elastomérica de silicona fluorada se puede formar a la configuración deseada mediante métodos adecuados como el moldeo por compresión, el moldeo por inyección, el moldeo por transferencia, calandrado y extrusión.

15 Después de la conformación a la configuración deseada, el elastómero de fluorosilicona conformado se vulcaniza, lo que ocasiona el curado de la composición. Cuando la composición de elastómero de fluorosilicona contiene un agente vulcanizante de peróxido orgánico, la composición se vulcaniza calentando a una temperatura suficientemente alta para activar el catalizador de peróxido orgánico. Al realizar el moldeo, la temperatura es de forma típica de 100 °C a 180 °C para períodos de tiempo de 15 minutos o menos. Cuando se realiza la curación en aire caliente, como en una operación de extrusión, la temperatura del aire puede ascender hasta 300 °C con tiempos de exposición tan cortos que pueden ir desde 10 a 60 segundos.

20 El elastómero de fluorosilicona curado de la presente descripción presenta una retención mejorada de las propiedades físicas después de su exposición a combustibles, aceites y envejecimiento a temperaturas elevadas.

En una realización, la composición de elastómero de fluorosilicona curado tiene una resistencia a la tracción de al menos 7 MPa y una elongación de al menos 200%.

En una realización, la resistencia a la tracción de la composición de elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 25% tras el envejecimiento térmico del elastómero de fluorosilicona curado durante 7 días a 225 °C.

25 En una realización, la resistencia a la tracción de la composición de elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 15% tras la exposición del elastómero de fluorosilicona curado al aceite del motor a 175 °C durante 7 días.

En una realización, la elongación del elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 25% tras envejecer por efecto del calor el elastómero de fluorosilicona curado durante 7 días a 225 °C.

30 En una realización, la elongación del elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 25% tras la exposición del elastómero de fluorosilicona curado al aceite del motor a 175 °C durante 7 días.

35 Las composiciones de elastómero curado son útiles en una variedad de aplicaciones como, por ejemplo, para construir varios artículos manufacturados que incluyen aunque no de forma limitativa juntas tóricas, juntas, conectores, juntas herméticas, forros, tubos, tuberías, diafragmas, recubrimientos aislantes, válvulas, correas, mantas, revestimientos, rodillos, productos moldeados, hoja extruida, calafateos, y artículos extruidos, para usar en áreas de aplicaciones que incluyen aunque no de forma limitativa el transporte incluidos los automóviles, las embarcaciones, y los aviones; plantas químicas y petrolíferas; eléctricas: cables internos y externos: equipo para el procesamiento de alimentos; centrales nucleares; aeronáutica; aplicaciones médicas; y la industria de la perforación de pozos de petróleo y gas y otras aplicaciones

40 El elastómero de fluorosilicona curado producido siguiendo el proceso de esta invención presenta una retención mejorada de las propiedades físicas después de la exposición a combustible caliente, aceite caliente, y temperaturas elevadas. El elastómero de silicona fluorado es útil en aplicaciones como tubos, juntas, diafragmas, correas, revestimientos, y juntas herméticas que están expuestos al combustible, aceites lubricantes, y temperaturas elevadas como las que se encuentran en los motores de los automóviles.

45 Los elastómeros de silicona fluorados curados son especialmente útiles para juntas tóricas, conectores, y para preparar tubos, especialmente tubos para motores turbodiesel, para usar en motores de automóviles y camiones. De forma típica, los tubos de turbocompresor están contruidos de capas de caucho de silicona (VMQ) y tejido de refuerzo con un forro interior de un fluoroelastómero (FVMQ). Las composiciones de elastómero de fluorosilicona curado de la presente descripción son materiales especialmente útiles para la construcción de forros interiores de tubos de turbocompresor.

50

Ejemplos

Estos ejemplos están destinados a ilustrar la invención para el experto en la técnica y no se deben interpretar como que limitan el alcance de la invención estipulada en las reivindicaciones. Todas las mediciones y experimentos se han realizado a 23 °C, a menos que se indique lo contrario.

ES 2 425 487 T3

<u>Materiales</u>	<u>Descripción</u>
LS-2840	LS-2840 es una base de elastómero de fluorosilicona comercializada por Dow Corning Corporation (Midland, MI, EE. UU.) como caucho de fluorosilicona Silastic® LS-2840
LS-2380U	LS-2380U es una base de elastómero de fluorosilicona comercializada por Dow Corning Corporation (Midland, MI, EE. UU.) como caucho de fluorosilicona Silastic® LS-2380 U
4-4736	4-4736 es un caucho de silicona comercializado por Dow Corning Corporation (Midland, MI, EE. UU.) como caucho de silicona Silastic® 4-4736.
HT-1 MB	HT-1 MB es una mezcla maestra de un 50% de hidróxido de cerio en un portador de caucho de silicona dimetilo y está comercializado por Dow Corning Corporation (Midland, MI, EE. UU.) como modificador Silastic® HT-1.
FeO3 MB	S 2400 Red 2 MB - una mezcla maestra de 50% de óxido de hierro, como pigmento de óxido de hierro Bayferrox 130 BM Red (Lanxess Corp.), en un portador de caucho de silicona dimetilo y está comercializado por Dow Corning Mezcla maestra de color Silastic® S2400 Red 2.
Dicup 40C	Peróxido de dicumilo, 40% en CaCO3 GEO Specialty Chemicals
ZnO	Óxido de cinc como Kaddox 911 (Horsehead Corp., Monaca PA 15061, EE. UU.)
CB	Negro de carbón utilizado tal y como se suministra como negro de carbón SUPERJET® (LB-1011) de Elementis Pigments Inc., Fairview Heights, IL 62208, EE. UU.
CaCO3	Carbonato de calcio (CaCO ₃) como OMYA BLP® 3 (OMYA, Orgon Francia)

Formulaciones

5 Todas las formulaciones de la prueba se han basado en una formulación de "línea de base 1", en la que la relación de los componentes comprendidos se ha mantenido constante. Por lo tanto en las formulaciones de la prueba cualquiera de los cuatro aditivos evaluados, añadido solo o en cualquier combinación, se incluía en esta formulación de la línea de base 1. La formulación de la línea de base 1 contenía los componentes siguientes:

LS-2840	45 partes
LS-2380U	50
4-4736	5
HT-1 MB	1
Dicup 40C	1

Esto significa en la "línea de base 1, 1,72% CB, 3,88% FeO₃ MB, 1,81% CaCO₃" la parte de la formulación línea de base 1 componía el 92,59% de la formulación total (en las relaciones dadas anteriormente) y los aditivos combinados 7,41%.

Composición

10 Todos los componentes se han pesado utilizando una balanza de laboratorio de 2 plazas a un 2% del peso deseado. Se ha utilizado un mezclador de dos rodillos de laboratorio para mezclar todas las formulaciones y las mezclas

maestras que se han preparado. La laminadora no se ha calentado y la temperatura de cualquier material que se ha mezclado se ha mantenido siempre por debajo de 50 °C.

5 Las mezclas maestras de los polvos Kadox 911, LB-1011, y BLP 3 se han mezclado primero utilizando una laminadora de dos rodillos (Fiable). Esto se hizo para garantizar una buena dispersión de los polvos antes de su introducción en las formulaciones de la prueba. El caucho de fluorosilicona (LS-2840) se ha utilizado como el portador para estas mezclas maestras. Puesto que era un componente principal de todas las formulaciones, se ha tenido en cuenta cualquier LS-2840 que se ha introducido en una formulación como parte de una o más de las mezclas maestras, y ha reducido de forma efectiva la cantidad de LS-2840 neto que era necesaria.

10 Para mezclar las mezclas maestras, el LS-2840 se agrupó en el rodillo más rápido y se añadieron los aditivos y se dejó que se mezclaran con el caucho hasta que se incorporara. El material se cortó y, a continuación, se enrolló e introdujo en la laminadora y se dejó que se agrupara de nuevo. A continuación, el material se cortó, se introdujo y se dejó que se agrupara del mismo modo 9 veces más. Posteriormente todas las mezclas maestras se colocaron dentro de bolsas de almacenamiento de plástico precintadas para garantizar que no pudieran absorber la humedad de la atmósfera.

15 Todas las formulaciones de la prueba también se elaboraron utilizando una laminadora de dos rodillos de laboratorio. Los dos componentes principales de todas las formulaciones de la prueba, LS-2840 y LS-2380U, se añadieron primero y se dejaron agrupar en el rodillo más rápido. El resto de componentes se añadieron a continuación, excepto el peróxido Dicup 40C, y se dejaron mezclar hasta que se incorporara. A continuación, el material se cortó del rodillo, se enrolló y se introdujo en los rodillos para que se agrupara de nuevo alrededor del rodillo. A continuación, el material se cortó, se introdujo y se dejó que se agrupara del mismo modo entre 4 y 6 veces más.

20 A continuación, el material se introdujo de nuevo en la laminadora y se dejó que se agrupara. A continuación se añadió el peróxido y se dejó que se mezclara hasta que se incorporara. A continuación, el material se cortó del rodillo, se enrolló y se introdujo en los rodillos para que se agrupara de nuevo alrededor del rodillo. A continuación, el material se cortó, se introdujo y se dejó que se agrupara del mismo modo 9 veces más. A continuación, el material se pasó por la laminadora utilizando un espacio entre los rodillos más ancho para obtener una hoja continua de material de aproximadamente 0,25 cm (0,100 pulg) de espesor más adecuada para el moldeo.

Moldeo

30 El aparato utilizado para moldear las tiras de prueba consistió en dos placas de soporte de aluminio de 30,5 cm x 30,5 cm x 0,10 cm (12 pulg X 12 pulg X 0,040 pulg), ambas cubiertas con un trozo de película reforzada de fibra PTFE, y un bastidor de acero de 30,5 cm x 30,5 cm (12 pulg X 12 pulg) con una cavidad que medía 25,4 cm x 25,4 cm x 0,19 cm (10 pulg X 10 pulg X 0,075 pulg). El material que se había laminado previamente fuera de la laminadora, se pesó para garantizar un peso de llenado apropiado para el bastidor. El material primero se prensó en frío y, a continuación, se colocó en una prensa calentado a 170 °C durante 10 minutos a una presión de 14,5 MPa (2,100 psi).

35 Transcurridos los 10 minutos el material se retiró rápidamente del bastidor y se dejó enfriar en un banco de acero frío. Después de enfriarse se escribió el número de identificación y las condiciones de moldeo en las tiras y se espolvoreó una ligera capa de talco sobre la superficie para impedir que la tira se adhiriera a sí misma o a otras tiras durante la realización de la prueba.

40 Métodos de prueba

Todos los materiales se curaron posteriormente durante 4 horas a una temperatura de 200 °C en un horno en el que circulaba aire caliente antes de realizar la prueba

Dureza

Método de prueba 0099 de Dow Corning Corporate, basado en ASTM D 2240

45 Resistencia a la tracción, elongación, módulo

Método de prueba 0137A de Dow Corning Corporate, basado en ASTM D 412

Resistencia al desgarró

Método de prueba 1313 de Dow Corning Corporate, basado en ASTM D 624

Envejecimiento por efecto del calor

50 Se prepararon muestras de prueba como en una prueba normal. A continuación se midió su espesor y se colgaron por el extremo en un horno en el que circulaba aire caliente precalentado durante el período de tiempo de la prueba especificado. Las muestras se espaciaron lo suficiente para garantizar un buen flujo de aire alrededor de todos los

lados de cada muestra. A continuación, se retiraron las muestras y se dejaron enfriar y se realizaron con ellas pruebas en un plazo de entre 16 y 48 horas según los métodos de tracción y desgarro utilizando el espesor envejecido previamente para todos los cálculos de las propiedades.

Envejecimiento del aceite

5 El objetivo de este test era determinar la cantidad de degradación física que sufre un compuesto experimental cuando se sumerge en un aceite de motor calentado durante un período de tiempo específico. Las propiedades que se probaron después del envejecimiento incluyeron la resistencia a la tracción, la elongación, módulos de 30%, módulos de 100%, y la dureza. Estas propiedades de envejecimiento posterior se midieron utilizando los mismos métodos de prueba mencionados anteriormente y, a continuación, se compararon con las propiedades de envejecimiento previo para calcular un porcentaje de cambio para cada una.

10 El equipo se compuso de calentadores de tubos de ensayo, tubos de ensayo, y condensadores refrigerados por agua para evitar que se escaparan los vapores del aceite durante la realización de la prueba. Se utilizó un total de 3 bloques de calentamiento, cada uno con una capacidad de 3 tubos, de modo que se pudieran realizar pruebas a 9 compuestos de prueba en cualquier momento. Se utilizó un número limitado de termopares (6) para medir la temperatura del aceite real en cada tubo. Esto significaba que por cada bloque de calentamiento, se podía tomar la temperatura para dos de los tres tubos.

15 Se prepararon tiras de prueba y se cortaron 3 muestras de prueba de tracción para cada compuesto al que se iba a realizar la prueba. A continuación se marcó o se hizo una muesca a las muestras para identificarlas y se midió su espesor. También se pesó cada muestra para su uso en cálculos de hinchamiento en volumen. En todos los casos el aceite utilizado para realizar la prueba se envejeció previamente durante 16 horas a una temperatura de 150 °C en un recipiente de vidrio de reacción de los que se utilizan en el laboratorio antes de realizar la prueba.

20 Los tubos de ensayo se llenaron con una cantidad apropiada del aceite de prueba (MA4, Total Oil Co) sin calentar. Las 3 muestras para cada compuesto se colgaron conjuntamente en un sedal monofilamento de escasa longitud de tal modo que permitiera el contacto total del aceite con toda la superficie de cada una de las muestras. A continuación, se sumergieron los sedales que contenían las muestras en los tubos llenos de aceite, dejando el extremo final del sedal fuera del tubo, de modo que cuando se instalara el condensador las muestras estuvieran suspendidas de forma segura en el aceite. Sólo se colocó un sedal en cada tubo de ensayo para garantizar que no se produjese una contaminación cruzada entre los diferentes compuestos durante la realización de la prueba. A continuación, los conjuntos de prueba se colocaron en los bloques de calentamiento, que se habían calentado previamente a la temperatura de prueba especificada (175 °C). Para supervisar la temperatura real del aceite durante el envejecimiento, los termopares se enhebraron por los condensadores y se introdujeron en el aceite.

30 Después de un período de tiempo establecido (7 días) se retiraron las muestras, se dejaron enfriar y, a continuación, se limpió de aceite la superficie de cada una de ellas utilizando un trapo empapado en una pequeña cantidad de acetona. A continuación, se pesaron las muestras para determinar la cantidad de hinchamiento y también se midió la dureza de cada una de ellas. A continuación, se realizó una prueba en las muestras como en una prueba de tracción típica, utilizando el espesor envejecido previamente.

Envejecimiento por efecto del calor 7 días a 225 °C

Tabla 1

7 días/225 °C

	Iniciales				Envejecido				Cambio							
	Tracción MPa	EB %	Mod 30 MPa	Mod 100 MPa	Duro ShA	Desgarro N/mm	Tracción MPa	EB %	Mod 30 MPa	Mod 100 MPa	Duro ShA	Tracción %	EB %	Mod 30 %	Mod 100 %	Duro pts
Ensayo 1																
línea de base 1, 1,94% CB, 4% FeO3 MB, 0,05% CaCO3	8,93	300	0,85	2,35	57	21,3	7,64	246	1,03	2,76	63	-14	-18	21	18	6
línea de base 1, 1,72% CB, 3,88% FeO3 MB, 1,81% CaCO3	8,69	288	0,88	2,42	57	19,8	7,79	248	1,05	2,84	63	-10	-14	19	17	6
línea de base 1, 1,94% CB, 3,99% FeO3 MB	8,86	293	0,88	2,50	57	22,0	7,75	241	1,07	2,91	63	-13	-18	22	17	5
línea de base 1, 1,82% CB, 4% FeO3 MB, 0,96% CaCO3	9,03	299	0,87	2,42	57	21,7	7,70	246	1,03	2,79	63	-15	-18	18	15	6
línea de base 1, 1,69% CB, 4% FeO3 MB, 2,08% CaCO3	8,95 10,18	302 328	0,92 0,80	2,51 2,19	57 58	20,6 22,2	7,74 8,14	243 259	1,09 1,02	2,98 2,79	63 62	-13 -20	-19 -21	18 28	19 27	6 5
Ensayo 2																
línea de base 1, 5,33% CB, 1,33% FeO3 MB	7,93	248	1,05	3,06	61	18,6	7,07	204	1,38	3,72	66	-11	-18	31	22	5
línea de base 1, 4% CB, 4% FeO3 MB, 4% CaCO3	7,39 9,12	252 301	1,05 0,83	2,70 2,30	62 58	17,3 19,8	7,03 7,65	209 240	1,34 1,15	3,47 2,99	67 64	-5 -16	-17 -20	28 39	28 30	5 6
línea de base 1, 4% ZnO, 4% FeO3 MB línea de base 1, 3,5% ZnO, 3,5% CB, 1,5% CaCO3	7,87	253	0,99	2,73	60	21,2	6,86	200	1,26	3,30	65	-13	-21	27	21	5
línea de base 1, 4% FeO3 MB, 4% CaCO3	8,75	293	0,88	2,34	58	20,4	7,73	245	1,10	3,04	63	-12	-16	25	30	5
línea de base 1, 4% ZnO, 2,67% FeO3 MB, 4% CaCO3	8,46 9,63	286 304	0,90 0,84	2,38 2,33	58 57	20,6 21,5	7,24 8,29	220 259	1,20 1,08	3,28 2,87	64 62	-14 -14	-23 -15	33 29	38 23	6 5

Envejecimiento por efecto del calor 7 días a 250 °C

Tabla 2

7 días/250 °C

	Iniciales				Envejecido				Cambio							
	Tracción MPa	EB %	Mod 30 MPa	Mod 100 MPa	Duro ShA	Desgarro N/mm	Tracción MPa	EB %	Mod 30 MPa	Mod 100 MPa	Duro ShA	Tracción %	EB %	Mod 30 %	Mod 100 %	Duro pts
Ensayo 1																
línea de base 1, 1,94% CB, 4% FeO3 MB, 0,05% CaCO3	8,93	300	0,85	2,35	57	21,3	5,62	193	1,12	2,87	63	-37	-36	32	22	6,2
línea de base 1, 1,72% CB, 3,88% FeO3 MB, 1,81% CaCO3	8,69	288	0,88	2,42	57	19,8	5,92	215	1,13	2,83	64	-32	-25	28	17	7,1
línea de base 1, 1,94% CB, 3,99% FeO3 MB	8,86	293	0,88	2,50	57	22,0	5,39	185	1,13	2,92	64	-39	-37	28	17	6,6
línea de base 1, 1,82% CB, 4% FeO3 MB, 0,96% CaCO3	9,03	299	0,87	2,42	57	21,7	6,21	215	1,16	2,88	64	-31	-28	33	19	7,3
línea de base 1, 1,69% CB, 4% FeO3 MB, 2,08% CaCO3	8,95	302	0,92	2,51	57	20,6	6,02	202	1,20	3,12	65	-33	-33	30	24	7,3
línea de base 1	10,18	328	0,80	2,19	58	22,2	4,82	169	1,16	2,94	63	-53	-48	45	34	5,4
Ensayo 2																
línea de base 1, 5,33% CB, 1,33% FeO3 MB	7,93	248	1,05	3,06	61	18,6	4,30	151	1,33	3,07	68	-46	-39	27	0	6,2
línea de base 1, 4% CB, 4% FeO3 MB, 4% CaCO3	7,39	252	1,05	2,70	62	17,3	4,74	172	1,34	3,11	66	-36	-32	28	15	4,0
línea de base 1, 4% ZnO, 4% FeO3 MB línea de base 1, 3,5% ZnO, 3,5% CB, 1,5% CaCO3	9,12	301	0,83	2,30	58	19,8	4,03	155	1,16	2,74	63	-56	-49	40	19	5,3
línea de base 1, 4% FeO3 MB, 4% CaCO3	7,87	253	0,99	2,73	60	21,2	4,83	167	1,32	3,17	67	-39	-34	33	16	7,1
línea de base 1, 4% ZnO, 2,67% FeO3 MB, 4% CaCO3	8,75	293	0,88	2,34	58	20,4	4,64	171	1,17	2,95	63	-47	-42	33	26	5,6
línea de base 1	8,46	286	0,90	2,38	58	20,6	4,85	175	1,23	3,06	63	-43	-39	37	29	5,1
	9,63	304	0,84	2,33	57	21,5	4,56	165	1,11	2,83	63	-53	-46	32	21	5,9

Envejecimiento por efecto del calor 42 días a 200 °C

Tabla 3

42 días/200 °C

	Iniciales				Envejecido				Cambio							
	Tracción MPa	EB %	Mod 30 MPa	Mod 100 MPa	Duro ShA	Desgarro N/mm	Tracción MPa	EB %	Mod 30 MPa	Mod 100 MPa	Duro ShA	Tracción %	EB %	Mod 30 %	Mod 100 %	Duro pts
Ensayo 1																
línea de base 1, 1,94% CB, 4% FeO3	8,93	300	0,85	2,35	57	21,3	6,70	199	1,18	3,12	64	-25	-34	39	33	7
MB, 0,05% CaCO3																
línea de base 1, 1,72% CB, 3,88%	8,69	288	0,88	2,42	57	19,8	6,60	204	1,17	3,04	65	-24	-29	33	25	9
FeO3 MB, 1,81% CaCO3																
línea de base 1, 1,94% CB, 3,99%	8,86	293	0,88	2,50	57	22,0	6,71	198	1,21	3,17	65	-24	-32	38	27	8
FeO3 MB																
línea de base 1, 1,82% CB, 4% FeO3	9,03	299	0,87	2,42	57	21,7	6,73	197	1,22	3,27	66	-25	-34	40	35	9
MB, 0,96% CaCO3																
línea de base 1, 1,69% CB, 4% FeO3	8,95	302	0,92	2,51	57	20,6	6,57	192	1,24	3,37	66	-27	-37	35	34	9
MB, 2,08% CaCO3																
línea de base 1	10,18	328	0,80	2,19	58	22,2	6,16	182	1,20	3,21	64	-40	-44	50	46	7
Ensayo 2																
línea de base 1, 5,33% CB, 1,33%	7,93	248	1,05	3,06	61	18,6	6,38	172	1,47	3,88	69	-20	-31	40	27	8
FeO3 MB																
línea de base 1, 4% CB, 4% FeO3 MB,	7,39	252	1,05	2,70	62	17,3	6,02	168	1,45	3,73	69	-19	-33	38	38	7
4% CaCO3																
línea de base 1, 4% ZnO, 4% FeO3 MB	9,12	301	0,83	2,30	58	19,8	5,53	170	1,22	3,18	65	-39	-43	47	38	7
línea de base 1, 3,5% ZnO, 3,5% CB,																
1,5% CaCO3	7,87	253	0,99	2,73	60	21,2	6,17	167	1,46	3,74	69	-22	-34	47	37	9
línea de base 1, 4% FeO3 MB, 4%																
CaCO3	8,75	293	0,88	2,34	58	20,4	5,82	181	1,21	3,25	64	-33	-38	38	39	6
línea de base 1, 4% ZnO, 2,67% FeO3	8,46	286	0,90	2,38	58	20,6	5,36	161	1,28	3,38	66	-37	-43	42	42	7
MB, 4% CaCO3																
línea de base 1	9,63	304	0,84	2,33	57	21,5	5,84	182	1,17	3,08	63	-39	-40	39	32	7

Envejecimiento del aceite 7 días a 175 °C

Tabla 4

7 días/175 °C ACEITE MA4

Formulación	Iniciales			Envejecido			Cambio		
	Tracción MPa	EB %	Mod 30 Mod 100 MPa	Tracción MPa	EB %	Mod 30 Mod 100 MPa	Tracción %	EB %	Mod 30 Mod 100 %
Ensayo 1									
línea de base 1, 1,94% CB, 4% FeO3 MB, 0,05% CaCO3	9,28	294	0,87 2,59	7,76	260	0,82 2,60	-16	-12	0
línea de base 1, 1,72% CB, 3,88% FeO3 MB, 1,81% CaCO3	9,10	286	0,87 2,58	7,03	246	0,88 2,53	-23	-14	-2
línea de base 1, 1,94% CB, 3,99% FeO3 MB	9,05	285	0,89 2,62	8,00	270	0,94 2,65	-12	-5	1
línea de base 1, 1,82% CB, 4% FeO3 MB, 0,96% CaCO3	9,37	292	0,92 2,66	7,51	258	0,93 2,58	-20	-12	-3
línea de base 1, 1,69% CB, 4% FeO3 MB, 2,08% CaCO3	8,87	288	0,92 2,57	7,35	256	0,92 2,62	-17	-11	2
línea de base 1	10,74	325	0,80 2,37	7,61	253	0,74 2,48	-29	-22	5

7 días/175 °C ACEITE MA4

Formulación	Iniciales			Envejecido			Cambio		
	Tracción MPa	EB %	Mod 30 Mod 100 MPa	Tracción MPa	EB %	Mod 30 Mod 100 MPa	Tracción %	EB %	Mod 30 Mod 100 %
Ensayo 2									
línea de base 1, 5,33% CB, 1,33% FeO3 MB	8,34	258	1,00 2,98	6,96	239	0,98 2,89	-17	-7	-3
línea de base 1, 4% CB, 4% FeO3 MB, 4% CaCO3	8,18	268	1,03 2,89	6,48	239	0,96 2,72	-21	-11	-6
línea de base 1, 4% ZnO, 4% FeO3 MB	10,20	321	0,85 2,49	8,11	280	0,87 2,50	-20	-13	0
línea de base 1, 3,5% ZnO, 3,5% CB, 1,5% CaCO3	8,60	263	0,96 2,94	7,29	239	1,01 2,85	-15	-9	-3
línea de base 1, 4% FeO3 MB, 4% CaCO3	9,62	318	0,82 2,26	6,80	244	0,86 2,38	-29	-23	5
línea de base 1, 4% ZnO, 2,67% FeO3 MB, 4% CaCO3	9,54	305	0,87 2,50	6,97	239	0,89 2,52	-27	-21	1
línea de base 1	10,57	323	0,81 2,35	7,76	267	0,64 2,38	-27	-17	1

REIVINDICACIONES

1. Una composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar que comprende:
- A) De 70% a 95% en peso de una base de elastómero de fluorosilicona,
- B) De 1,5% a 40% en peso de un estabilizador que comprende;
- 5 B¹) Negro de carbón,
- B²) Carbonato de calcio,
- B³) Óxido de hierro,
- B⁴) Opcionalmente óxido de cinc,
- 10 en el que la cantidad de partes en peso de los componentes B¹, B², B³, y opcionalmente B⁴ utilizada en 100 partes en peso del estabilizador varía de 2 a 50 partes, y
- C) De 0,1% a 3% en peso de un agente de curación,
- con la condición de que el % en peso de los componentes A), B), y C) sume 100% en peso.
2. La composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar de la reivindicación 1, caracterizada por que la base de elastómero de fluorosilicona comprende;
- 15 A¹) Un polidiorganopolisiloxano perfluoroalquilo,
- A²) Una carga reforzante,
- A³) Un polidiorganopolisiloxano no fluorado opcional
- A⁴) Hidróxido de cerio u óxido de cerio hidratado, y
- A⁵) Un activador de adhesión opcional.
- 20 3. La composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar de la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que 100 partes de peso del estabilizador contiene
- De 10 a 40 partes B¹) negro de carbón,
- De 10 a 40 partes B²) carbonato de calcio, y
- De 10 a 40 partes B³) óxido de hierro.
- 25 4. Una composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
- A¹) De 50% a 90% en peso del polidiorganopolisiloxano perfluoroalquilo,
- A²) De 2,5% a 47,5% en peso de la carga reforzante,
- A³) De 0,1% a 5% en peso del polidiorganopolisiloxano no fluorado,
- 30 A⁴) De 0,1% a 10% en peso de hidróxido de cerio u óxido de cerio hidratado, y
- B¹) De 1% a 6% en peso de negro de carbón,
- B²) De 1% a 6% en peso de carbonato de calcio,
- B³) De 1% a 6% en peso de óxido de hierro, y
- C) De 0,1% – 3% en peso del agente de curación,
- 35 con la condición de que el % en peso de todos los componentes sume 100% en peso.
5. La composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar de la reivindicación 4 que comprende además un activador de adhesión seleccionado de un organohidrogenopolisiloxano modificado con fluoro que tiene la fórmula promedio $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeHSiO})_x(\text{R}^f\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{SiO})_y(\text{SiMe}_3)$ en donde x e y es de 1 a 200,

Me es metil, y

R^f es un grupo perfluoroalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

6. Un proceso para preparar un elastómero de fluorosilicona curado que comprende;
- 5 i) La conformación de una mezcla de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5 a una configuración, y
- ii) La vulcanización de la mezcla configurada, para producir el elastómero de fluorosilicona curado.
7. El elastómero de fluorosilicona curado preparado por el proceso de la reivindicación 6.
8. El elastómero de fluorosilicona curado de la reivindicación 7, caracterizado por que el elastómero de fluorosilicona curado tiene una resistencia a la tracción de al menos 7 MPa y una elongación de al menos 200%.
- 10 9. El elastómero de fluorosilicona curado de la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que la resistencia a la tracción del elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 25% tras el envejecimiento térmico del elastómero de fluorosilicona curado durante 7 días a 225 °C.
10. El elastómero de fluorosilicona curado de una cualquiera de las reivindicaciones 7, 8 ó 9, caracterizado por que la resistencia a la tracción del elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 25% tras la exposición del elastómero de fluorosilicona curado al aceite del motor a 175 °C durante 7 días.
- 15 11. El elastómero de fluorosilicona curado de una cualquiera de las reivindicaciones 7, 8, 9 ó 10, caracterizado por que la elongación del elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 25% tras el envejecimiento térmico del elastómero de fluorosilicona curado durante 7 días a 225 °C.
- 20 12. El elastómero de fluorosilicona curado de una cualquiera de las reivindicaciones 7, 8, 9, 10 u 11, caracterizado por que la elongación del elastómero de fluorosilicona curado disminuye no más de 25% tras la exposición del elastómero de fluorosilicona curado al aceite del motor a 175 °C durante 7 días.
13. Un artículo manufacturado que comprende el elastómero de fluorosilicona curado de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12.
- 25 14. El artículo manufacturado de la reivindicación 13, caracterizado por que dicho artículo está seleccionado de juntas tóricas, juntas, juntas herméticas, forros, tubos, tuberías, diafragmas, recubrimientos aislantes, válvulas, correas, mantas, revestimientos, rodillos, productos moldeados, hoja extruida, calafateos, y artículos extruidos.
15. Una estructura de tubo que comprende un forro interior que contiene el elastómero de fluorosilicona curado de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12.
- 30 16. Un método para mejorar la estabilidad frente al calor o la resistencia al calor de un elastómero de fluorosilicona curado que comprende:
- I) La mezcla de un estabilizador con una base de elastómero de fluorosilicona y un agente de curación, comprendiendo dicho estabilizador;
- B¹) Negro de carbón,
- 35 B²) Carbonato de calcio,
- B³) Óxido de hierro, y
- B⁴) Opcionalmente óxido de cinc,
- II) La vulcanización de la base de elastómero de fluorosilicona que contiene el estabilizador.
- 40 17. Uso de una composición de elastómero de fluorosilicona que se puede curar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la preparación de un artículo manufacturado.