

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 431**

51 Int. Cl.:

B32B 25/20 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2007 E 07860441 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2125366**

54 Título: **Composición de caucho de silicona termo-endurecible para laminados de caucho**

30 Prioridad:

26.12.2006 JP 2006349713

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

14.07.2016

73 Titular/es:

**DOW CORNING TORAY CO., LTD. (100.0%)
1-5-1, Otemachi, Chiyoda-ku
Tokyo, 100-0004, JP**

72 Inventor/es:

OTA, KENJI

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 577 431 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

Composición de caucho de silicona termo-endurecible para laminados de caucho

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un laminado de caucho y a un método para su fabricación. Aquí, el término "material distinto de silicona" cubre materiales de caucho sintéticos orgánicos tales como, por ejemplo, caucho fluorado, caucho acrílico, caucho de nitrilo y caucho de etileno-propileno.

10 Técnica anterior

Recientes mejoras en la eficiencia del automóvil y en el consumo de combustible han llevado a un aumento de la temperatura en el compartimento de los motores de los automóviles. Como consecuencia, los materiales de caucho que se utilizan convencionalmente para fabricar partes expuestas a temperaturas elevadas del compartimento del motor, como copolímeros acrílico-nitrilo-butadieno, copolímeros hidrogenados acrílico-nitrilo-butadieno o cauchos de acrílico-nitrilo similares; cauchos acrílicos, copolímeros de etileno y acrilato, copolímeros de acrilato, etileno y acetato de vinilo, o cauchos acrílicos similares; EPM, EPDM, o cauchos de etileno-propileno similares, etc., han resultado ser insuficientes en cuanto a su resistencia al calor. Por otra parte, normalmente los cauchos de silicona tienen una resistencia insuficiente al aceite combustible y son altamente permeables a los gases y, por tanto, su uso está limitado, especialmente en lugares donde pueden estar expuestos a aceites combustibles o a vapores de combustible-aceite.

Para solucionar el problema anterior se ha propuesto la formación de un laminado de caucho a partir de caucho de silicona y de otro caucho distinto del caucho de silicona. En particular, se ha propuesto formar un cuerpo laminado de silicona incorporando un caucho fluorado, que se caracteriza por su excelente resistencia a las sustancias químicas y a los aceites combustibles. Sin embargo, debido a que el caucho fluorado tiene una energía superficial baja y una escasa reactividad, es difícil conseguir una unión fuerte entre una capa de caucho fluorado y una capa de caucho de silicona. Por ello, se han realizado diversos estudios para solucionar el problema citado.

Por ejemplo, se ha propuesto un método para la reticulación y endurecimiento simultáneo de un caucho de silicona no reticulado y de un caucho fluorado no reticulado manteniendo ambos cauchos en contacto mutuo (ver la publicación de solicitud de patente japonesa no examinada [en adelante "Kokai"] 2000-193152).

5 Además, Kokai 2003-19772 describe un laminado de caucho obtenido por vulcanización simultánea de una capa de caucho fluorado, que se mezcla con una carga de tipo silíceo y que contiene unidades fluoruro de vinilideno, y una capa de caucho de silicona, que contiene una carga de tipo silíceo y un agente de acoplamiento a silano que contiene grupos amino. Kokai 2003-214565 describe

10 una manguera de caucho con una capa intermedia de un caucho de silicona que contiene un componente adhesivo y se dispone entre una capa de caucho fluorado y una capa de caucho de silicona. Sin embargo, la presencia del componente adhesivo en el caucho de silicona afecta negativamente a sus propiedades de resistencia al calor y a las condiciones de manejo y, por tanto,

15 limita la aplicación de los laminados anteriormente mencionados. Además, la exposición del laminado a un ambiente caliente debilita la unión entre la capa de caucho fluorado y el caucho de silicona.

La EP-0 238 873 describe un elastómero de silicona que tiene una mayor resistencia a la fatiga, el cual se obtiene por termo-endurecimiento de una

20 composición que consiste esencialmente en una goma de organopolisiloxano con bloques terminales vinilo, una goma de organopolisiloxano donde del 0,1 al 2,0 por ciento de los grupos orgánicos presentes son grupos alquenilo, un fluido de tipo organopolisiloxano donde del 10 al 75 por ciento de los grupos presentes son grupos alquenilo, un organohidrogenopolisiloxano con al menos 2 grupos

25 hidrógeno enlazados a silicio en cada molécula, una carga de sílice específica y un organoperóxido.

La EP-1 454 740 describe un método de unión de una capa de fluoroelastómero a una capa de caucho de silicona, comprendiendo el método las etapas de: (i) proporcionar una capa de una composición de fluoropolímero endurecible que

30 comprende (a) un fluoropolímero capaz de deshidrofluorarse dando lugar a sitios reactivos, (b) un agente deshidrofluorante, (c) un agente de endurecimiento capaz de reticular dicho polímero por reacción con dichos sitios reactivos y (d) un peróxido; (ii) poner en contacto la capa de dicha composición de fluoropolímero endurecible con una capa de silicona endurecible que comprende una resina de

35 silicona y un peróxido; endurecer dichas capas mientras se ponen en contacto entre sí en condiciones suficientes para (a) producir la deshidrofluoración de dicho

fluoropolímero y la reticulación de dicha capa de fluoropolímero y (b) reticular dicha resina de silicona, llevándose a cabo el endurecimiento en presencia de un promotor de unión seleccionado del grupo consistente en un compuesto orgánico con uno o más grupos nucleófilos capaces de reaccionar con dichos sitios reactivos del fluoropolímero o que incluye un precursor de dichos grupos nucleófilos y uno o más grupos funcionales seleccionados de entre grupos etilénicamente insaturados, teniendo los grupos siloxi al menos un grupo hidrolizable y mezcla de los mismos; estando presente dicho promotor de unión en la citada capa de fluoropolímero endurecible y/o en la citada capa de silicona endurecible.

La US 5.306.558 describe un laminado de caucho de doble capa, que es un cuerpo integral consistente en una primera capa de una composición de caucho basada en organopolisiloxano y una segunda capa de una composición basada en caucho acrílico. Preferiblemente, en la US 5.306.558 el caucho acrílico en la última composición no es un caucho acrílico convencional, sino un caucho copolimérico de un monómero de éster de (met)acrilato y un monómero de organosilicio que tiene, en una molécula, al menos un grupo vinilo enlazado a silicio y un grupo etilénicamente insaturado distinto de los grupos vinilo unidos a silicio, por ejemplo 3-metacriloxipropilo.

La US 2005/191454 describe una manguera de caucho laminado que comprende una capa interna de una composición de caucho fluorado (por ejemplo copolímero elástico de tetrafluoroetileno/propileno) y una capa exterior de un caucho de silicona (por ejemplo caucho de dimetilsilicona), covulcanizado, donde la resistencia al pelado entre la capa interior y la capa exterior es de al menos 8 N/cm.

Descripción de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de caucho de silicona termo-endurecible que permita obtener, en un laminado de caucho compuesto de una capa de caucho de silicona y una capa de caucho distinta de un caucho de silicona, tal capa de caucho de silicona manteniendo una unión fuerte con la capa de caucho anteriormente mencionada distinta de la capa de caucho de silicona incluso después de ser expuesta a altas temperaturas.

La composición de caucho de silicona termo-endurecible para un laminado de caucho compuesto de una capa de caucho de silicona y una capa de caucho de un material distinto de la silicona comprende:

5 100 partes en masa de un diorganopolisiloxano que contiene alquenilo (A), que comprende:

10 de un 50 a un 99% en masa de un diorganopolisiloxano que contiene alquenilo (A1) terminalmente protegido en extremos moleculares con grupos organosililo que contienen alquenilo, está exento de grupos alquenilo en cadenas moleculares laterales y tiene un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;

de un 1 a un 50% en masa de un diorganopolisiloxano que contiene alquenilo (A2) con dos o más grupos alquenilo en una cadena molecular lateral y con un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;

15 de 10 a 100 partes en masa de un polvo de sílice fina (B) con una superficie específica en el intervalo de 50 m²/g a 400 m²/g;

de 0,1 a 10 partes en masa de un organohidrogenopolisiloxano (C) que tiene en una molécula al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a silicio; y

de 0,1 a 5 partes en masa de un peróxido orgánico (D).

20 El laminado de caucho de la presente invención se obtiene por la reticulación y endurecimiento simultáneo de una composición de caucho fluorado termo-endurecible y una composición de silicona termo-endurecible, estando ambas composiciones en contacto entre sí durante la reticulación;

comprendiendo la composición de caucho de silicona termo-endurecible anteriormente mencionada:

25 100 partes en masa de un diorganopolisiloxano (A) que contiene alquenilo, que comprende:

30 de un 50 a un 99% en masa de un diorganopolisiloxano que contiene alquenilo (A1) terminalmente protegido en extremos moleculares con grupos organosililo que contienen alquenilo, está exento de grupos alquenilo en cadenas moleculares laterales y tiene un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;

de un 1 a un 50% en masa de un diorganopolisiloxano que contiene alqueno (A2) con dos o más grupos alqueno en una cadena molecular lateral y que tiene un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;

5 de 10 a 100 partes en masa de un polvo de sílice fina (B) con una superficie específica en el intervalo de 50 m²/g a 400 m²/g;

de 0,1 a 10 partes en masa de un organohidrogenopolisiloxano (C) que tiene en una molécula al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a silicio; y

de 0,1 a 5 partes en masa de un peróxido orgánico (D).

10 La composición de caucho de silicona termo-endurecible es adecuada para formar un laminado de caucho compuesto de capas fuertemente unidas de un caucho de silicona y una capa de caucho distinto de la silicona, conformándose el laminado sometiendo ambas capas simultáneamente a reticulación y endurecimiento mientras se mantienen las capas en contacto mutuo. En particular, la composición es adecuada para formar un laminado de caucho que
15 tiene buenas propiedades de unión entre capas en comparación con una capa de caucho fluorado difícil de unir. El laminado de caucho anteriormente citado mantiene una unión fuerte entre la capa de caucho de silicona y una capa de caucho distinto de silicona incluso después de exponerse a ambientes agresivos de temperaturas elevadas, superiores a 200°C. El método de la invención es
20 eficaz, ya que permite fabricar el laminado de caucho anteriormente mencionado con una alta eficacia y bajo condiciones industriales.

Mejor forma de realización de la invención

El diorganopolisiloxano que contiene alqueno (A) es uno de los componentes principales de la composición de caucho de silicona termo-endurecible. Comprende
25 los constituyentes (A1) y (A2) que se describen a continuación. La relación en peso (A1):(A2) está comprendida entre 50:50 y 99:1 y debería estar preferiblemente en el intervalo de 60:40 a 98:2. Si se utiliza el constituyente (A1) en una cantidad demasiado pequeña o si se utiliza el constituyente (A2) en exceso, será difícil proporcionar una unión entre capas suficientemente fuerte en un laminado de
30 caucho obtenido reticulando y endureciendo simultáneamente la composición de caucho de silicona y una capa de caucho distinto del caucho de silicona cuando se mantengan ambas capas en contacto mutuo. Si se utiliza el constituyente (A1) en una cantidad excesiva y la cantidad del constituyente (A2) es demasiado pequeña,

será difícil proporcionar una unión entre capas fuerte después de exponer el laminado de caucho al efecto de un ambiente de altas temperaturas.

Se recomienda que el componente (A) tenga una estructura molecular lineal, sin embargo, dentro de los límites que no son perjudiciales para las propiedades
5 resistentes del producto obtenido por reticulación y endurecimiento del caucho de silicona termo-endurecible, también es aceptable que el componente (A) tenga una estructura molecular parcialmente ramificada.

El constituyente (A1) es un diorganopolisiloxano que contiene grupos alquenilo protegido en extremos moleculares con grupos organosililo que contienen
10 alquenilo, y está libre de grupos alquenilo en cadenas moleculares laterales. Este es un constituyente importante que, en combinación con el constituyente (A2) descrito a continuación y con el componente (C), transmite fuertes propiedades de unión a un laminado de caucho obtenido reticulando y endureciendo simultáneamente la composición de caucho de silicona y una capa de caucho
15 distinto del caucho de silicona, incluso después de exponerlo a un ambiente de altas temperaturas. El constituyente (A1) puede comprender un diorganopolisiloxano protegido en ambos extremos moleculares con grupos alquenildiorganosililo. El constituyente (A1) es una sustancia gomosa con un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000, preferiblemente en el intervalo
20 de 3.000 a 20.000. Si es necesario, el constituyente (A1) puede comprender una combinación de dos o más diorganopolisiloxanos adecuados del tipo anteriormente mencionado con estructuras moleculares y grados de polimerización diferentes. En este caso, el grado de polimerización es un valor determinado a partir del peso molecular promedio en número con referencia al poliestireno medido por
25 cromatografía de permeación en gel (GPC).

Ejemplos de grupos alquenilo del constituyente (A1) pueden ser vinilo, alilo, butenilo, o grupos hexilo, siendo los grupos vinilo preferentes desde el punto de vista económico. Ejemplos de grupos enlazados a silicio distintos de los grupos alquenilo pueden ser grupos hidrocarburo monovalentes, sustituidos o no sustituidos, de 1 a 20
30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Dichos grupos se pueden ilustrar con grupos metilo, etilo, propilo, butilo o grupos alquilo similares; ciclohexilo o grupos cicloalquilo similares; fenilo, tolilo o grupos arilo similares, bencilo, β -fenilpropilo o grupos aralquilo similares; clorometilo, trifluoropropilo, cianoetilo o grupos similares del tipo anteriormente mencionado, donde una parte de
35 los átomos de hidrógeno unidos al carbono o todos se han sustituido por átomos de

halógeno o grupos ciano. De entre los grupos anteriores, son especialmente preferentes los alquilo, en particular grupos metilo, en particular si más del 50 mol%, preferiblemente más del 80 mol% y, con máxima preferencia, más del 95 mol% de los grupos enlazados a silicio son grupos metilo.

- 5 El constituyente (A2) es un diorganopolisiloxano con al menos dos grupos alqueno en cadenas moleculares laterales. El constituyente (A2) es un constituyente importante que, en combinación con el constituyente (A1), transmite excelentes propiedades de unión entre capas a un laminado de caucho producido reticulando y endureciendo simultáneamente la composición de caucho de
10 silicona termo-endurecible y una composición de caucho distinta de la composición de caucho de silicona cuando se mantienen en contacto mutuo durante la reticulación de las composiciones mencionadas. El constituyente (A2) es una sustancia gomosa con un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000, preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 20.000. En este caso, de
15 modo similar al anterior, el grado de polimerización es un valor determinado a partir del peso molecular promedio en número en referencia al poliestireno medido por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Ejemplos de grupos alqueno presentes en el constituyente (A2) pueden ser los grupos citados anteriormente como adecuados, entre los cuales los grupos vinilo
20 son preferibles. Desde el punto de vista de un mayor equilibrio entre las propiedades de unión entre capas con la capa de caucho anteriormente mencionada distinta de la capa de silicona y de resistencia mecánica del cuerpo reticulado obtenido reticulando y endureciendo la composición de caucho de silicona termo-endurecible anteriormente mencionada, se recomienda que el constituyente
25 (A2) contenga grupos alqueno en una cantidad de 0,4 a 1,8% en masa. Además de las cadenas moleculares laterales, los grupos alqueno pueden también estar presentes en grupos terminales moleculares. Por otra parte, además de los grupos alqueno, este constituyente puede contener otros grupos enlazados a silicio que son los mismos que los grupos correspondientes arriba mencionados, o que son
30 preferiblemente grupos alquilo, en particular grupos metilo. Se recomienda que más de un 50 mol%, preferiblemente más de un 80 mol% y con máxima preferencia más de un 95 mol% de los grupos enlazados a silicio sean grupos metilo. El constituyente (A2) puede comprender una combinación de dos o más de los diorganopolisiloxanos anteriormente citados de diferentes estructuras moleculares, grados de
35 polimerización, contenidos en grupos alqueno, etc.

El polvo de sílice fino que constituye el componente (B) utilizado en la composición de caucho de silicona termo-endurecible se utiliza para transmitir una excelente resistencia mecánica al cuerpo endurecido obtenido reticulando y endureciendo la composición de caucho de silicona termo-endurecible. El polvo de silicona fino
5 citado puede ser un polvo de sílice ahumada o una sílice procesada en seco similar; una sílice precipitada o una sílice procesada en húmedo similar; o las mencionadas sílices sometidas a un tratamiento superficial hidrófobo con organosilano, hexaorganodisilazano, diorganopolisiloxano, diorganociclopolisiloxano o compuestos de tipo organosilicio similares. El polvo de
10 sílice fino debería tener un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm . Además, su superficie específica debería estar comprendida en el intervalo de 50 m^2/g a 400 m^2/g , preferiblemente en el intervalo de 100 m^2/g a 400 m^2/g . El componente (B) debería utilizarse en una cantidad de 10 a 100 partes en masa por cada 100 partes en masa de componente (A). Si se utiliza el componente (B) en una cantidad
15 inferior a 10 partes en masa, el cuerpo obtenido tras el endurecimiento de la composición de caucho de silicona termo-endurecible tendrá una resistencia mecánica insuficiente. Si, por otra parte, el contenido de componente (B) supera 100 partes en masa, la mezcla de éste con el componente (A) se vería afectada negativamente.

20 El organohidrogenopolisiloxano que constituye el componente (C) contiene en una molécula al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a silicio. Este es un componente importante que transmite propiedades de unión fuerte entre capas a un laminado de caucho obtenido reticulando y endureciendo simultáneamente la composición de caucho de silicona y una capa de caucho distinta de caucho de
25 silicona. Ejemplos de grupos enlazados a silicio distintos de los átomos de hidrógeno son los mismos grupos, aunque diferentes a los mencionados en relación con el constituyente (A1), de los cuales son preferentes los grupos alquilo, especialmente grupos metilo. El organohidrogenopolisiloxano del componente (C) puede tener una estructura molecular lineal, parcialmente ramificada, reticular,
30 cíclica o tridimensional. Este componente puede comprender un solo polímero o una mezcla de dos o más polímeros. No hay restricciones especiales con respecto a la viscosidad del organohidrogenopolisiloxano (C) a 25°C, pero normalmente este componente tiene una viscosidad en el intervalo de 0,5 a 50.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, preferiblemente de 1 a 10.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. El componente (C) se utiliza en una cantidad
35 de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de componente (A). Si se utiliza el organohidrogenopolisiloxano (C) en una cantidad menor al límite inferior

recomendado, la fuerza de unión entre capas del laminado de caucho obtenido por reticulación y endurecimiento simultáneo de la composición de caucho de silicona y una capa de caucho distinto del caucho de silicona cuando se mantienen ambas capas en contacto mutuo será insuficiente. Por otra parte, si el contenido de
5 componente (C) supera el límite superior recomendado, la capacidad de procesado de la composición de caucho de silicona termo-endurecible o las propiedades físicas del cuerpo endurecido obtenido reticulando y endureciendo la composición se verían afectadas.

El peróxido orgánico que constituye el componente (D) se utiliza para reticular y
10 endurecer la composición de caucho de silicona termo-endurecible. Este componente puede comprender un compuesto convencional utilizado para el mismo fin. Ejemplos específicos de dichos compuestos son los siguientes: peróxido de benzoílo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de ortometilbenzoílo, peróxido de parametilbenzoílo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-
15 2,5-di(terc-butilperoxi)hexano o 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano. Estos compuestos se utilizan de forma individual o como combinación de dos o más de ellos. El peróxido orgánico del componente (D) se utiliza en una cantidad de 0,1 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de componente (A).

Dentro de los límites que no contradicen los objetivos de la presente invención, la
20 composición de caucho de silicona termo-endurecible se puede combinar con diversos agentes, tales como tierra de diatomeas, polvo de cuarzo, carbonato de calcio o extensores similares; óxido de titanio, negro de carbón, óxido rojo o pigmentos similares; óxidos de tipo tierras raras, lanolato de cerio, sales de cerio de ácidos grasos o agentes termo-resistentes similares; ácido esteárico, estearato de
25 cinc, estearato de calcio, ácidos grasos similares o sus sales metálicas u otros agentes de liberación de molde.

El material de caucho anteriormente mencionado distinto del caucho de silicona utilizado en el laminado de caucho de la presente invención queda ilustrado por el caucho fluorado.

30 No hay restricciones especiales en cuanto al caucho fluorado adecuado para usar en el laminado de caucho de la presente invención. Los polímeros de los siguientes compuestos son ejemplos del caucho fluorado anteriormente mencionado: fluoruro de vinilideno (FdV), hexafluoropropileno (HFP), pentafluoropropileno, trifluoroetileno, trifluorocloroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), fluoruro de
35 vinilo, perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(propilvinilideno), etc. Otros ejemplos

pueden incluir compuestos que se pueden utilizar como monómero copolimerizable con los compuestos anteriormente mencionados, por ejemplo ésteres de ácido acrílico o compuestos de vinilo similares, propileno o compuestos de olefina similares o compuestos de tipo dieno, así como compuestos de tipo vinilo halogenados que contienen cloro, bromo o yodo y otros cauchos copolimerizados. Los siguientes son ejemplos específicos de dichos copolímeros: un copolímero de FdV y HFP, un copolímero de FdV y TFE, un copolímero de FdV y CTFE, un trímero de TFE, propileno y FdV, un trímero de TFE, HFP y FdV, un copolímero de HFP, etileno y FdV, un copolímero de fluoro(alquil vinil éter) y olefina (por ejemplo, un copolímero de FdV, TFE y perfluoro(alquil vinil éter)), o un copolímero de THF y propileno. Con máxima preferencia, todos los compuestos anteriores son trímero de TFE, propileno y FdV, trímero de TFE, HFP y FdV y copolímero de FdV y HFP.

No hay restricciones especiales en cuanto a qué método se puede utilizar para reticular y endurecer el caucho fluorado, pudiéndose utilizar un método convencional adecuado para dicho fin, por ejemplo, endurecimiento basado en peróxido mezclando con un peróxido orgánico y, si es necesario, con un monómero vinilo bifuncional o un agente adyuvante de reticulación similar; endurecimiento basado en poliol mezclando con 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o un compuesto poliol similar y, si es necesario, con una sal de amonio cuaternaria, o un adyuvante de reticulación similar; endurecimiento de poliamina basado en el uso de carbamato de hexametildiamina; o endurecimiento de politiol basado en el uso de dimercapto dimetil éter o un compuesto sulfurado similar y, si es necesario, una sal de amonio cuaternaria o un adyuvante de reticulación similar. De máxima preferencia desde el punto de vista de la obtención de excelentes propiedades de resistencia al calor, son el método de endurecimiento basado en peróxido y basado en poliol.

El caucho fluorado se puede combinar con otros componentes tales como cargas de tipo sílice, plastificantes como derivados de ácido ftálico, de ácido adípico, de ácido sebácico, suavizantes tales como aceite lubricante, aceite de procesado, aceite de ricino, antioxidantes tales como fenilendiaminas, fosfatos, quinolinas, cresoles, fenoles, sales metálicas de ditiocarbamato, etc.

El laminado de caucho de la presente invención se obtiene calentando simultáneamente y, por tanto, reticulando y endureciendo la composición de silicona termo-endurecible del modo arriba descrito y una composición de caucho fluorado termo-endurecible que se mezcla con un agente de curado, manteniéndose ambas composiciones en contacto durante el endurecimiento.

No hay restricciones especiales con respecto a las condiciones de endurecimiento, pero se recomienda llevar a cabo este proceso a una presión en el intervalo de 2 a 100 kg/cm² y a una temperatura en el intervalo de 100 a 200°C. El moldeo se puede llevar a cabo mediante un método de moldeo por compresión; moldeo por inyección; extrusión donde la composición de caucho termo-endurecible y la composición de caucho fluorado se extrude continuamente en una extrusora y el laminado se endurece, por ejemplo por calentamiento con vapor. Si es necesario, tras el moldeo el producto se puede someter a vulcanización secundaria tratando térmicamente el laminado de caucho obtenido.

No hay restricciones especiales en cuanto a la forma del laminado de caucho de la presente invención. Por ejemplo, se puede tratar de un laminado bicapa, un laminado tricapa o un laminado que tenga más de tres capas, o un producto multicapa con capas reforzadas con fibras. Los siguientes son ejemplos específicos: un laminado de caucho que tiene una capa interior de un caucho fluorado y una capa exterior de caucho de silicona; un laminado de caucho que tiene una capa interior de un caucho fluorado, una capa intermedia del caucho de silicona y una capa exterior de un caucho fluorado; o un laminado de caucho que tiene una capa interior de un caucho fluorado, una capa intermedia del caucho de silicona y una capa exterior de una capa reforzada con fibras.

Ejemplos prácticos

La invención se describirá con mayor detalle mediante ejemplos prácticos y comparativos que, no obstante, no deben interpretarse como limitativos del ámbito de la invención.

25 Preparación de una composición de caucho de silicona termo-endurecible

Se cargó un mezclador-amasador con un organopolisiloxano, un dimetilpolisiloxano protegido en ambos extremos moleculares con grupos hidroxilo y sílice en las proporciones mostradas en la Tabla 1. Los componentes se mezclaron y amasaron durante 30 min a 30°C y a continuación durante 60 min a 170°C, obteniéndose una composición de caucho de silicona. En las proporciones mostradas en la Tabla 1, la composición obtenida se mezcló con un organohidrogenopolisiloxano y peróxido de dicumilo, obteniéndose una composición de caucho de silicona termo-endurecible.

Preparación de las composiciones de caucho fluorado termo-endurecibles 1, 2 y 3

Se combinaron 100 partes en masa de DAI-EL G-902 (producto de Daikin Industries, Ltd.) con 2,0 partes en masa de PERHEXA® 25B (2,5-dimetil-2-di(t-butilperoxi)hexano (producto de NOF Co.), obteniéndose la composición 1 de caucho fluorado termo-endurecible. Además, se combinaron 100 partes en masa de Dyneon FLS-2650 (producto de 3M Co., Inc.) con 2,0 partes en masa de PERHEXA® (2,5-dimetil-2-di(t-butilperoxi)hexano (producto de NOF Co.), obteniéndose la composición 2 de caucho fluorado termo-endurecible. De forma similar, se mezclaron 100 partes en masa de DAI-EL G-558 endurecible con poliol (mezclado con Poliol) (producto de Daikin Industries, Ltd.) con 3 partes en masa de óxido de magnesio y 6 partes en masa de hidróxido de calcio, obteniéndose una composición 3 de caucho fluorado termo-endurecible.

Preparación del laminado de caucho

Se produjo una lámina no reticulada con un espesor de 0,5 mm amasando una composición de caucho fluorado termo-endurecible en un molino de dos rodillos calentando a 60°C. Se obtuvo una lámina no reticulada con un espesor de 3 mm amasando una composición de caucho de silicona termo-endurecible en un molino de dos rodillos a una temperatura de rodillo de 30°C. A continuación, se enrolló la lámina de caucho fluorado no reticulado sobre un cilindro de aluminio que tenía un diámetro de 150 mm. La lámina de caucho de silicona no reticulada se enrolló sobre la primera lámina mencionada y a continuación se enrolló una tela sobre la lámina del caucho de silicona no reticulado para fijar dichas láminas de caucho al cilindro y, a continuación, se calentó el conjunto durante 20 min a 150°C en un autoclave de vapor. Se extrajo del autoclave el conjunto tratado del modo arriba descrito, se desconectó del cilindro el cuerpo endurecido y se calentó en un horno durante 12 horas a 200°C, obteniéndose un laminado de caucho.

Evaluación de la fuerza de adhesión

El laminado de caucho producido mediante el método arriba descrito se mantuvo durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se cortó en cintas de una anchura de 25 mm, que se utilizaron para evaluar la fuerza de adhesión inicial entre la capa de caucho de silicona y la capa de caucho fluorado mediante un método de pelado en T. Además, el laminado de caucho obtenido por el método descrito se mantuvo por segunda vez en un horno, pero durante 72 horas a 220°C

y, después de completar el envejecimiento arriba mencionado, se evaluó la lámina en términos de la fuerza de adhesión mediante el ensayo de pelado en T. La fuerza de adhesión entre la capa de caucho de silicona y la capa de caucho fluorado se calificó como excelente cuando el ensayo de pelado mostraba una alta resistencia al pelado y cuando se observó pérdida de cohesión. La fuerza de adhesión se calificó como baja cuando se produjo pelado sin resistencia con separación a lo largo de la interfase y los resultados se calificaron como no aplicables (NA) cuando durante el ensayo de pelado en T se rompió la capa de caucho de silicona.

Ejemplos prácticos 1 a 5 y Ejemplos comparativos 1 a 5

10 Se estudiaron propiedades de la lámina de caucho producida por el método arriba descrito a partir de la composición de caucho de silicona termo-endurecible y la composición de caucho fluorado termo-endurecible en función de la fuerza de adhesión entre las capas de silicona y de caucho fluorado antes y después del envejecimiento. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15

Tabla 1

	Ejemplos prácticos					Ejemplos comparativos				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
A1 Organopolisiloxano a1	95	90	60	95	90	100	40	-	95	95
A2 Organopolisiloxano a2	5	-	-	5	-	-	-	-	5	5
A2 Organopolisiloxano a3	-	10	40	-	10	-	60	-	-	-
A2 Organopolisiloxano a4	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
B Sílice b1	36	36	36	-	-	36	36	36	36	-
B Sílice b2	-	-	-	36	36	-	-	-	-	36
Dimetilpolisiloxano con ambos extremos moleculares terminalmente protegidos con grupos hidroxilo	10	10	10	1,5	1,5	10	10	10	10	1,5
C Organohidrógeno- polisiloxano c1	2,2	2,2	2,2	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2	-	-
D Peróxido de dicumilo	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4
Fuerza de adhesión de la composición 1 de caucho fluorado termo-endurecible antes del envejecimiento	Excelente					Mala	NA	Excelente		
Fuerza de adhesión de la composición 1 de caucho fluorado termo-endurecible tras envejecimiento	Excelente					Mala	NA	Mala		
Fuerza de adhesión de la composición 2 de caucho fluorado termo-endurecible antes del	Excelente					Mala	NA	Mala	Excelente	

envejecimiento				
Fuerza de adhesión de la composición 2 de caucho fluorado termo-endurecible tras envejecimiento	Excelente	Mala	NA	Mala
Fuerza de adhesión de la composición 3 de caucho fluorado termo-endurecible antes del envejecimiento	Excelente	Mala	NA	Excelente
Fuerza de adhesión de la composición 3 de caucho fluorado termo-endurecible tras envejecimiento	Excelente	Mala	NA	Mala

Las designaciones usadas en la Tabla 1 tienen los siguientes significados:

Componente (A)

Constituyente (A1)

5 Organopolisiloxano a1: goma de dimetilpolisiloxano terminalmente protegida en ambos extremos moleculares con grupos vinildimetilsililo y con un grado de polimerización de aproximadamente 5.000

Constituyente (A2)

10 Organopolisiloxano a2: goma de metilvinilsiloxano y dimetilpolisiloxano terminalmente protegida en ambos extremos moleculares con grupos hidroxilo y con un grado de polimerización de aproximadamente 4.000 (contenido de grupos vinilo: 1,45 % en masa)

15 Organopolisiloxano a3: goma de metilvinilsiloxano y dimetilpolisiloxano terminalmente protegida en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsililo y con un grado de polimerización de aproximadamente 5.000 (contenido de grupos vinilo: 0,72% en masa)

Organopolisiloxano a4: goma de metilvinilsiloxano y dimetilpolisiloxano terminalmente protegida en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsililo y con un grado de polimerización de aproximadamente 5.000 (contenido de grupos vinilo: 0,07% en masa)

20 Componente (B)

Sílice b1: sílice ahumada con una superficie específica de 200 m²/g

Sílice b2: sílice ahumada con una superficie específica de 160 m²/g y una superficie hidrófobamente tratada con octametil-ciclotetrasiloxano

Componente (C)

Organohidrogenopolisiloxano C1: copolímero de metilhidrogenosiloxano y dimetilsiloxano con una viscosidad de 15 mPa·s a 25°C y representado mediante por la siguiente fórmula molecular promedio:

$$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}(\text{MeHSiO})_{15}\text{SiMe}_3$$

5 Componente (D)

Peróxido de dicumilo (utilizado como agente de endurecimiento tipo peróxido)

Otros componentes

Dimetilpolisiloxano terminalmente protegido en ambos extremos moleculares con grupos hidroxilo: dimetilpolisiloxano terminalmente protegido en ambos
 10 extremos moleculares con grupos hidroxilo y con una viscosidad de 40 mPa·s a 25°C; utilizado como agente tratante para la sílice (B)

Aplicación industrial

El laminado de caucho de la presente invención se caracteriza por una fuerte adhesión entre la capa de caucho de silicona y la capa de caucho fluorado, así
 15 como por unas excelentes propiedades tales como resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al aceite combustible, resistencia a LLC (refrigerante de larga vida), resistencia al vapor y propiedades de resistencia al agua. En vista de lo anterior, el laminado de caucho anteriormente mencionado se puede utilizar para la fabricación de juntas, envases de contacto o sin contacto, fuelles o elementos
 20 de sellado similares (que se pueden utilizar en la industria del automóvil como elementos de junta para carcasas de motor, sistemas de tracción principal, sistemas de válvulas, sistemas de lubricación y refrigeración, sistemas de combustión, sistemas de succión-escape; transmisiones de chasis y sistemas de tracción, sistemas de dirección, sistemas de freno; partes básicas de equipos
 25 eléctricos, partes eléctricas de sistemas de control, partes de instalaciones eléctricas, etc.); válvulas, armazones de neumáticos; latiguillos de suministro de combustible, latiguillos de suministro de aceite, latiguillos de suministro de gas, latiguillos de suministro de líquido de frenos, latiguillos de suministro de vapor, latiguillos químicamente resistentes y otros latiguillos o tubos del tipo
 30 anteriormente mencionado; uso adecuado en cables eléctricos, etc. El laminado de caucho de la presente invención puede encontrar aplicación también en equipamientos de plantas químicas, la industria alimentaria, plantas nucleares o en otros equipos industriales generales. Además del uso en la industria del automóvil, el laminado de caucho puede encontrar aplicación en otros medios de
 35 transporte tales como barcos y aeronaves.

Reivindicaciones

1. Laminado de caucho obtenido por la reticulación y endurecimiento simultáneos de una composición de caucho fluorado termo-endurecible y una composición de silicona termo-endurecible, estando ambas composiciones en contacto entre sí durante la reticulación; comprendiendo la composición de caucho de silicona termo-endurecible mencionada:
- 100 partes en masa de un diorganopolisiloxano (A) que contiene alqueno, que comprende:
- de un 50 a un 99% en masa de un diorganopolisiloxano (A1) que contiene alqueno y que está terminalmente protegido en extremos moleculares con grupos organosililo que contienen alqueno, está exento de grupos alqueno en cadenas moleculares laterales y tiene un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;
 - de un 1 a un 50% de masa de un diorganopolisiloxano (A2) que contiene alqueno, que tiene dos o más grupos alqueno en cadenas moleculares laterales y que tiene un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;
 - de 10 a 100 partes en masa de un polvo (B) de sílice fina que tiene una superficie específica en el intervalo de 50 m²/g a 400 m²/g;
 - de 0,1 a 10 partes en masa de un organohidrogenopolisiloxano (C) que tiene en una molécula al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a silicio; y
 - de 0,1 a 5 partes en masa de un peróxido orgánico (D).
2. Método de fabricación de un laminado de caucho que comprende las etapas de poner en contacto mutuo una composición de silicona termo-endurecible y una composición de caucho fluorado termo-endurecible y reticular y endurecer de forma simultánea ambas composiciones, donde la composición de caucho de silicona mencionada comprende:
- 100 partes en masa de un diorganopolisiloxano (A) que contiene alqueno, que comprende:
- de un 50 a un 99% en masa de un diorganopolisiloxano (A1) que contiene alqueno y que está terminalmente protegido en extremos moleculares con grupos organosililo que contienen alqueno, está exento de grupos alqueno en cadenas moleculares laterales y tiene un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;

- de un 1 a un 50% de masa de un diorganopolisiloxano (A2) que contiene alqueno, que tiene dos o más grupos alqueno en cadenas moleculares laterales y que tiene un grado de polimerización en el intervalo de 2.500 a 100.000;
- 5 de 10 a 100 partes en masa de un polvo (B) de sílice fina que tiene una superficie específica en el intervalo de 50 m²/g a 400 m²/g;
- de 0,1 a 10 partes en masa de un organohidrogenopolisiloxano (C) que tiene en una molécula al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a silicio; y
- 10 de 0,1 a 5 partes en masa de un peróxido orgánico (D).