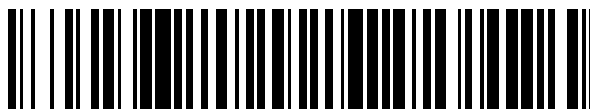


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 005**

51 Int. Cl.:

C08L 27/16 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2011** **PCT/JP2011/080287**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012** **WO12093624**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2011** **E 11855009 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017** **EP 2662409**

54 Título: **Artículo moldeado de caucho fluorado**

30 Prioridad:

05.01.2011 JP 2011000850

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

05.07.2017

73 Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP

72 Inventor/es:

TAKEMURA KOUHEI y
YANAGIGUCHI TOMIHIKO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 622 005 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

Artículo moldeado de caucho fluorado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un artículo moldeado de caucho fluorado.

Técnica anterior

10 El caucho fluorado se usa ampliamente en una variedad de industrias, incluyendo la industria automotriz, la industria de los semiconductores y la industria química debido a su excelente resistencia química, resistencia a los disolventes y resistencia al calor. Específicamente, en la industria automotriz, se usa, por ejemplo, para manguitos y elementos de obturación para motores y dispositivos periféricos de los mismos, transmisiones automáticas, sistemas de combustible y dispositivos periféricos de los mismos, y similares.

15 Sin embargo, algunos tipos de caucho fluorado tal como el caucho de copolímero de propileno (P)-tetrafluoroetileno (TFE) pueden volverse quebradizos a bajas temperaturas. Por tanto, para superar este problema, se ha propuesto con anterioridad añadir a tal caucho una resina de copolímero de etileno (Et)-TFE (ETFE) que tiene un punto de fusión de 240 a 300°C, amasarlos en estado fundido y luego realizar reticulación por radiación o reticulación por peróxido (documento de patente 1).

20 Además, el documento de patente 2 divulga un método para producir un caucho reticulado con resistencia térmica mejorada, que incluye reticular mediante prensado una composición de caucho fluorado que contiene un caucho fluorado (caucho a base de fluoruro de vinilideno (VdF)), una fluororresina (ETFE) y un elastómero termoplástico fluorado (a 160°C durante 10 minutos) y reticular la composición en un horno (a 180°C durante 4 horas).

25 El documento de patente 3 divulga una composición de copolímero fluorado que contiene del 75 al 98% en peso de un elastómero fluorado y del 25 al 2% en peso de una fluororresina, teniendo ambos sitios de reacción que son capaces de reaccionar con un agente de reticulación a base de peróxido común.

30 El documento de patente 4 divulga un artículo moldeado de caucho que incluye un caucho fluorado reticuable con poliol y una fluororresina reticuable con poliol.

35 En las industrias relacionadas con materiales de obturación y similares, por ejemplo, se han propuesto las siguientes estrategias para reducir el coeficiente de rozamiento del caucho manteniendo su rendimiento: apilar una capa de fluororresina (o una capa de fibra de fluororresina) sobre la superficie de caucho (documentos de patente 5 y 6); y formar un recubrimiento de una fluororresina en la superficie de caucho (documento de patente 7).

40 El documento de patente 8 describe que puede formarse una composición de caucho fluorado reticuable, preparada mediante amasado de una fluororresina y un caucho fluorado que contiene unidades de fluoruro de vinilideno a una temperatura no menor que una temperatura inferior en 5°C al punto de fusión de la fluororresina, para dar un artículo moldeado de caucho fluorado de bajo rozamiento que tiene una proporción aumentada de fluororresina en la superficie del artículo moldeado mediante moldeo y reticulación, y después calentando la composición a una temperatura no menor que el punto de fusión de la fluororresina.

Lista de referencias

- Bibliografía de patentes

50 Documento de patente 1: documento JP-A S50-32244

Documento de patente 2: documento JP-A H06-25500

55 Documento de patente 3: documento JP-A 2000-230096

Documento de patente 4: documento JP-A 2001-131346

Documento de patente 5: documento JP-A H07-227935

60 Documento de patente 6: documento JP-A 2000-313089

Documento de patente 7: documento JP-A 2006-292160

65 Documento de patente 8: documento WO 2010/029899

Resumen de la invención**- Problema técnico**

5 Sin embargo, las técnicas para obtener un artículo moldeado usando una mezcla de un caucho fluorado y una fluororresina expuestas en los documentos de patente 1 a 4, tienen margen de mejora porque los artículos moldeados producidos mediante estas técnicas no son satisfactorios en cuanto a las propiedades de bajo rozamiento y la repelencia al agua.

10 Además, aunque las técnicas de formación de una capa de fluororresina en la superficie de un caucho mediante apilamiento o recubrimiento, tal como se enseña en los documentos de patentes 5 a 7, proporcionan artículos moldeados que tienen propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua que se atribuyen a la fluororresina en la superficie, existe una gran necesidad de aumentar la fuerza de adhesión en la superficie de contacto entre el caucho fluorado y la fluororresina. Actualmente, desarrollar una estrategia para satisfacer esta necesidad es una tarea difícil.

15 En el caso de que se obtenga un artículo moldeado de caucho fluorado a partir de una composición de caucho fluorado reticulable preparada amasando un caucho fluorado y una fluororresina a una temperatura de no menos de una temperatura que es menor en 5°C que el punto de fusión de la fluororresina tal como se enseña en el documento de patentes 8, la proporción de fluororresina en la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado puede no estar lo suficientemente aumentada. Por tanto, hay margen de mejora en cuanto a las propiedades de bajo rozamiento y la repelencia al agua.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado de caucho fluorado con propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua sin la necesidad de apilar o recubrir una capa de fluororresina en la superficie de caucho.

- Solución al problema

30 La presente invención proporciona un artículo moldeado de caucho fluorado producido mediante reticulación con peróxido o reticulación con poliol de una composición reticulable que contiene un caucho fluorado (A) y una fluororresina (B), en el que el artículo moldeado de caucho fluorado tiene una superficie con porciones sobresalientes, una razón de área de las áreas que tienen las porciones sobresalientes con respecto a toda la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado no es menor que 0,06, una razón volumétrica de la fluororresina (B) con respecto al artículo moldeado de caucho fluorado es de 0,05 a 0,45, la razón de área de las áreas que tienen las porciones sobresalientes es 1,2 veces o más mayor que la razón volumétrica de la fluororresina (B), y la fluororresina (B) es un copolímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno.

35 Preferiblemente, las porciones sobresalientes están formadas sustancialmente por la fluororresina (B) que es un componente de la composición reticulable.

40 Preferiblemente, las porciones sobresalientes tienen una altura de 0,2 a 5,0 μm y una desviación estándar de la altura de no más de 0,300.

45 Preferiblemente, las porciones sobresalientes tienen una parte inferior con un área de la sección transversal de 2 a 500 μm^2 .

Preferiblemente, el número de porciones sobresalientes del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es de 3000 a 60000 por mm^2 .

50 Preferiblemente, el caucho fluorado (A) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno/tetrafluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno/propileno, copolímeros de tetrafluoroetileno/propileno/fluoruro de vinilideno, copolímeros de etileno/hexafluoropropileno, copolímeros de etileno/hexafluoropropileno/fluoruro de vinilideno, copolímeros de etileno/hexafluoropropileno/tetrafluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/perfluoro(alquil vinil éter) y copolímeros de fluoruro de vinilideno/clorotrifluoroetileno.

Preferiblemente, el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es un material de obturación.

60 Preferiblemente, el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es un elemento deslizante.

Preferiblemente, el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es un elemento no adhesivo.

65 Preferiblemente, la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es repelente al agua y al aceite.

- Efectos ventajosos de la invención

Debido a que el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención contiene un caucho fluorado (A) y una fluororresina (B), y tiene muchas porciones sobresalientes en la superficie, tiene excelente resistencia química, resistencia al calor y baja transmitancia que se atribuyen al caucho fluorado y a la fluororresina, y presenta excelentes propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua en comparación con artículos moldeados convencionales compuestos únicamente por un caucho fluorado mientras se mantiene una alta flexibilidad que se atribuye al caucho fluorado.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1(a) es una vista en perspectiva que muestra de manera esquemática las conformaciones de las porciones sobresalientes de un artículo moldeado de caucho fluorado, la figura 1(b) es una vista en sección transversal de una porción sobresaliente 31 tomada a lo largo de un plano que contiene las líneas B1 y B2 que son perpendiculares a la superficie mostrada en la figura 1(a), y la figura 1(c) es una vista en sección transversal tomada a lo largo de un plano que contiene las líneas C1 y C2 que son paralelas a la superficie mostrada en la figura 1(a);

la figura 2 es un gráfico que muestra los números de porciones sobresalientes de los intervalos de altura de las porciones sobresalientes correspondientes en la superficie del artículo moldeado obtenido en el ejemplo 1;

la figura 3 es un gráfico que muestra los números de porciones sobresalientes de los intervalos de altura de las porciones sobresalientes correspondientes en la superficie del artículo moldeado obtenido en el ejemplo comparativo 1;

la figura 4 es una imagen obtenida mediante análisis por microscopía láser de la superficie del artículo moldeado obtenido en el ejemplo 1; y

la figura 5 es una imagen obtenida mediante análisis por microscopía láser de la superficie del artículo moldeado obtenido en el ejemplo comparativo 1.

Descripción de las realizaciones

Debido a la presencia de muchas porciones sobresalientes dispuestas uniformemente en la superficie, el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención presenta excelentes propiedades de bajo rozamiento y alta repelencia al agua. Preferiblemente, las porciones sobresalientes están formadas sustancialmente por la fluororresina (B) que es un componente de la composición reticulable. Las porciones sobresalientes pueden formarse, por ejemplo, mediante un método descrito a continuación en el que la fluororresina (B) en la composición reticulable se deposita sobre la superficie.

No hay un punto de contacto claro donde se une el cuerpo principal del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención con las porciones sobresalientes, dicho de otro modo, las porciones sobresalientes son partes integradas del artículo moldeado de caucho fluorado. Esta estructura tiene la ventaja de impedir con más seguridad que las porciones sobresalientes se suelten o se desprendan.

El hecho de que las porciones sobresalientes estén formadas sustancialmente por la fluororresina (B) contenida en la composición reticulable se sostiene por la razón entre los picos derivados del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B). La razón de picos puede obtenerse mediante análisis por IR o análisis por ESCA. Más específicamente, la razón entre el pico de absorción característico derivado del caucho fluorado (A) y el pico de absorción característico derivado de la fluororresina (B) (razón de picos de los componentes = (intensidad de pico derivada del caucho fluorado (A))/(intensidad de pico derivada de la fluororresina (B))) se determina mediante análisis por IR, respectivamente, para las porciones sobresalientes y para una parte distinta de las porciones sobresalientes en el área que tiene las porciones sobresalientes. En este caso, la razón de picos de los componentes en la parte distinta de las porciones sobresalientes debe ser 1,5 veces o más, y preferiblemente 2 veces o más la de las porciones sobresalientes.

Con referencia a las figuras, se describen con más detalle las conformaciones de las porciones sobresalientes.

La figura 1(a) es una vista en perspectiva que muestra de manera esquemática las conformaciones de las porciones sobresalientes de un artículo moldeado de caucho fluorado, la figura 1(b) es una vista en sección transversal de una porción sobresaliente 31 tomada a lo largo de un plano que contiene las líneas B1 y B2 que son perpendiculares a la superficie mostrada en la figura 1(a), y la figura 1(c) es una vista en sección transversal tomada a lo largo de un plano que contiene las líneas C1 y C2 que son paralelas a la superficie mostrada en la figura 1(a). Las figuras 1(a) a 1(c) representan de manera esquemática una microrregión de la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención. Tal como se muestra en las figuras 1(a) a (c), hay porciones sobresalientes 31, por ejemplo, con una conformación sustancialmente cónica (conformación de cono) en la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención.

En el presente documento, las alturas de las porciones sobresalientes 31 se refieren a las alturas de partes que sobresalen de la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado ("H" en la figura 1(b)). Las áreas de la sección transversal de las partes inferiores de las porciones sobresalientes 31 se refieren a las áreas de las secciones transversales de las porciones sobresalientes 31 tomadas a lo largo de un plano (un plano que contiene las líneas C1 y C2) que es paralelo a la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado (véase la figura 1(c)).

La razón de área de las áreas que tienen las porciones sobresalientes con respecto a toda la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado (la ocupación de las porciones sobresalientes) es de no menos de 0,06 (el 6%). La razón de área es preferiblemente de no menos de 0,15, y más preferiblemente de no menos de 0,30. La razón de área de las áreas que tienen las porciones sobresalientes con respecto a toda la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado se refiere a la ocupación de las porciones sobresalientes en el plano de corte que se usa para determinar las áreas de la sección transversal de las partes inferiores de las porciones sobresalientes.

La razón volumétrica de la fluororresina (B) en el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención con respecto al artículo moldeado de caucho fluorado es de 0,05 a 0,45 (del 5 al 45% en volumen). El límite inferior de la razón volumétrica es preferiblemente de 0,10 (el 10% en volumen). El límite superior de la razón volumétrica es preferiblemente de 0,40 (el 40% en volumen), más preferiblemente de 0,35 (el 35% en volumen), y todavía más preferiblemente de 0,30 (el 30% en volumen).

La fluororresina (B) es un copolímero que contiene unidades polimerizadas de tetrafluoroetileno y unidades polimerizadas de hexafluoropropileno, y tiene buena resistencia al calor. Puesto que la fluororresina (B) no se descompone ni en la etapa de moldeo y reticulación ni en la etapa de tratamiento con calor (descrito a continuación), la razón volumétrica mencionada anteriormente puede considerarse igual que la razón volumétrica de la fluororresina (B) en la composición reticulable.

La razón de área de las áreas que tienen las porciones sobresalientes es 1,2 veces o más, preferiblemente 1,3 veces o más, mayor que la razón volumétrica de la fluororresina (B). Esto significa que la razón de las áreas que tienen las porciones sobresalientes con respecto a toda la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es mayor que la razón volumétrica de la fluororresina (B) en el artículo moldeado, es decir, la razón volumétrica de la fluororresina (B) en la composición reticulable. Esta característica hace que el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención sea distinto de los artículos moldeados de caucho fluorado convencionales, e incluso cuando la cantidad proporcional de la fluororresina (B) en el artículo moldeado es pequeña, la capacidad de deslizamiento y repelencia al agua, que no pueden proporcionarse por el caucho fluorado, se mejoran sin pérdida de las características ventajosas del caucho fluorado.

Preferiblemente, las porciones sobresalientes tienen una altura de 0,2 a 5,0 μm . En el caso de que las porciones sobresalientes tengan una altura dentro de este intervalo, el artículo moldeado de caucho fluorado tiene propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua adicionalmente mejoradas. Un intervalo de altura más preferido es de 0,3 a 4,0 μm , y un intervalo de altura todavía más preferido es de 0,5 a 3,0 μm .

Preferiblemente, las porciones sobresalientes tienen una parte inferior con un área de la sección transversal de 2 a 500 μm^2 . En el caso de que las porciones sobresalientes tengan una parte inferior con un área de la sección transversal en este intervalo, el artículo moldeado de caucho fluorado tiene propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua adicionalmente mejoradas. Un intervalo más preferido del área de la sección transversal de la parte inferior es de 3 a 400 μm^2 , y un intervalo todavía más preferido de la misma es de 3 a 300 μm^2 .

La desviación estándar de la altura de las porciones sobresalientes del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es preferiblemente de no más de 0,300. En el caso de que la desviación estándar esté dentro de este intervalo, el artículo moldeado de caucho fluorado tiene propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua adicionalmente mejoradas.

El número de porciones sobresalientes del artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es preferiblemente de 3000 a 60000 por mm^2 . En el caso de que el número esté dentro de este intervalo, el artículo moldeado de caucho fluorado tiene propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua adicionalmente mejoradas.

El artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención debe tener porciones sobresalientes en al menos parte de la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado, dicho de otro modo, puede haber un área sin porciones sobresalientes en la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado. Por ejemplo, el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención puede no estar dotado de porciones sobresalientes en un área en la que no se requieren propiedades de bajo rozamiento y alta repelencia al agua.

La composición reticulable contiene preferiblemente coágulos formados mediante coagulación conjunta del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B). En el caso de que la composición reticulable contenga coágulos formados mediante coagulación conjunta del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B), la ocupación de porciones sobresalientes en la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado puede incrementarse en medida suficiente.

Esto permite que el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención tenga propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua mejoradas adicionalmente.

En el caso de que la composición reticulable contenga coágulos formados mediante coagulación conjunta del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B), se presume que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) se dispersan homogéneamente en la composición reticulable. Cuando se reticula esta composición reticulable y se somete a un tratamiento con calor, se espera que se forme en un artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención que tiene propiedades de bajo rozamiento así como alta repelencia al agua.

Debido a las características mencionadas anteriormente, todo el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es excelente en cuanto a las propiedades no adhesivas, repelencia al aceite y propiedades elastoméricas. Además, debido a que no hay un punto de contacto claro entre la fluororresina y el caucho fluorado en el artículo moldeado de caucho fluorado, las porciones de superficie ricas en fluororresina no se caerán ni se soltarán. Por tanto, el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es mejor en cuanto a la durabilidad que los artículos moldeados convencionales que tienen una superficie de caucho fluorado modificada mediante recubrimiento con una fluororresina o adhesión de una fluororresina. El artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención se forma preferiblemente preparando la composición reticulable mediante coagulación conjunta del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B), y después reticulando la composición reticulable.

La coagulación conjunta puede lograrse, por ejemplo, (i) mezclando una dispersión acuosa del caucho fluorado (A) y una dispersión acuosa de la fluororresina (B), y después haciendo que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen, (ii) añadiendo un polvo del caucho fluorado (A) a una dispersión acuosa de la fluororresina (B), y después haciendo que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen, o (iii) añadiendo un polvo de la fluororresina (B) a una dispersión acuosa del caucho fluorado (A), y después haciendo que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen. En particular, se prefiere el método (i) de entre los métodos de coagulación conjunta anteriores porque es más probable que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) se dispersen homogéneamente.

La composición reticulable contiene preferiblemente un polvo de coagulación conjunta obtenido mediante coagulación conjunta del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B). El polvo de coagulación conjunta puede obtenerse mezclando una dispersión acuosa del caucho fluorado (A) y una dispersión acuosa de la fluororresina (B), haciendo que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen, recuperando los coágulos, y si se desea, secando los coágulos. La composición reticulable contiene preferiblemente un agente de reticulación además del polvo de coagulación conjunta, y puede contener además diversos aditivos descritos más adelante.

La composición reticulable se prepara preferiblemente obteniendo un polvo de coagulación conjunta mediante coagulación conjunta del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B), y añadiendo un agente de reticulación al polvo de coagulación conjunta.

(A) Caucho fluorado

El caucho fluorado (A) contiene normalmente un polímero amorfo que contiene átomos de flúor que se unen a átomos de carbono de la cadena principal y tiene elasticidad de caucho. El caucho fluorado (A) puede contener un único polímero o dos o más tipos de polímeros.

Se prefiere que el caucho fluorado (A) contenga al menos uno seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de fluoruro de vinilideno (VdF)/hexafluoropropileno (HFP), copolímeros de VdF/HFP/tetrafluoroetileno (TFE), copolímeros de TFE/propileno, copolímeros de TFE/propileno/VdF, copolímeros de etileno/HFP, copolímeros de etileno/HFP/VdF, copolímeros de etileno/HFP/TFE, copolímeros de VdF/TFE/perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE) y copolímeros de VdF/CTFE.

El caucho fluorado que contiene una unidad de fluoruro de vinilideno (VdF) (de aquí en adelante, un caucho fluorado de este tipo también se denomina "caucho fluorado de VdF") se describe a continuación en el presente documento. El caucho fluorado de VdF es un caucho fluorado que contiene al menos una unidad de polimerización derivada del fluoruro de vinilideno.

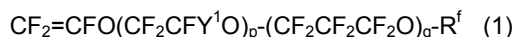
El copolímero que contiene una unidad de VdF es preferiblemente un copolímero que contiene una unidad de VdF y una unidad de copolimerización (excluyendo la unidad de VdF) derivada de un monómero etilénico que contiene flúor. El copolímero que contiene una unidad de VdF contiene además preferiblemente una unidad de copolimerización derivada de un monómero copolimerizable con VdF y un monómero etilénico que contiene flúor.

El copolímero que contiene una unidad de VdF contiene preferiblemente del 30 al 85% en moles de la unidad de VdF y del 70 al 15% en moles de la unidad de copolimerización derivada de un monómero etilénico que contiene flúor, y contiene más preferiblemente del 30 al 80% en moles de la unidad de VdF y del 70 al 20% en moles de la unidad de copolimerización derivada de un monómero etilénico que contiene flúor. La unidad de copolimerización derivada de un monómero copolimerizable con VdF y un monómero etilénico que contiene flúor constituye preferiblemente del 0 al 10% en moles de la cantidad total de la unidad de VdF y la unidad de copolimerización

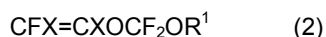
derivada de un monómero etilénico que contiene flúor.

Los ejemplos del monómero etilénico que contiene flúor incluyen monómeros que contienen flúor tales como TFE, CTFE, trifluoroetileno, HFP, trifluoropropileno, tetrafluoropropileno, pentafluoropropileno, trifluorobuteno, tetrafluoroisobuteno, perfluoro(alquil vinil éter) (también denominado de aquí en adelante, PAVE) y fluoruro de vinilo. Entre estos, se prefiere al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TFE, HFP y PAVE.

Como ejemplos preferidos de PAVE, puede mencionarse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los representados por la fórmula (1):



(en la que Y^1 es F o CF_3 ; R^f es perfluoroalquilo C_1 a C_5 ; p es un número entero de 0 a 5; y q es un número entero de 0 a 5), y los representados por la fórmula (2):



(en la que X es H, F o CF_3 ; R^1 es fluoroalquilo C_1 a C_6 lineal o ramificado o fluoroalquilo C_5 o C_6 cíclico).

R^1 en la fórmula (2) puede ser un grupo fluoroalquilo que contiene uno o dos átomos seleccionados del grupo que consiste en H, Cl, Br y I.

PAVE es preferiblemente perfluoro(metil vinil éter) o perfluoro(propil vinil éter), y es más preferiblemente perfluoro(metil vinil éter). Cada uno de estos puede usarse solo o en cualquier combinación.

Los ejemplos del monómero copolimerizable con VdF y un monómero etilénico que contiene flúor incluyen etileno, propileno y alquil vinil éter.

Los ejemplos específicos preferidos de un copolímero de este tipo que contiene una unidad de VdF incluyen uno o dos o más copolímeros tales como copolímeros de VdF/HFP, copolímeros de VdF/HFP/TFE, copolímeros VdF/CTFE, copolímeros de VdF/CTFE/TFE, copolímeros de VdF/PAVE, copolímeros de VdF/TFE/PAVE, copolímeros de VdF/HFP/PAVE y copolímeros de VdF/HFP/TFE/PAVE. Entre estos copolímeros que contienen una unidad de VdF, se prefieren particularmente los copolímeros de VdF/HFP y copolímeros de VdF/HFP/TFE desde los puntos de vista de la resistencia al calor, la deformación permanente por compresión, la capacidad de procesamiento y el coste.

El copolímero de VdF/HFP tiene preferiblemente una razón molar de VdF/HFP de 45 a 85/55 a 15, más preferiblemente de 50 a 80/50 a 20, y todavía más preferiblemente de 60 a 80/40 a 20.

El copolímero de VdF/HFP/TFE tiene preferiblemente una razón molar de VdF/HFP/TFE de 40 a 80/10 a 35/10 a 35.

El copolímero de VdF/PAVE tiene preferiblemente una razón molar de VdF/PAVE de 65 a 90/10 a 35.

El copolímero de VdF/TFE/PAVE tiene preferiblemente una razón molar de VdF/TFE/PAVE de 40 a 80/3 a 40/15 a 35.

El copolímero de VdF/HFP/PAVE tiene preferiblemente una razón molar de VdF/HFP/PAVE de 65 a 90/3 a 25/3 a 25.

El copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE tiene preferiblemente una razón molar de VdF/HFP/TFE/PAVE de 40 a 90/0 a 25/0 a 40/3 a 35, y más preferiblemente de 40 a 80/3 a 25/3 a 40/3 a 25.

El caucho fluorado (A) también es de manera alternativa preferiblemente un copolímero que contiene una unidad de copolimerización derivada de un monómero que confiere sitios de reticulación. Los ejemplos del monómero que confiere sitios de reticulación incluyen monómeros que contienen yodo tales como perfluoro(6,6-dihidro-6-yodo-3-oxa-1-hexeno) y perfluoro(5-yodo-3-oxa-1-penteno) descritos en los documentos JP-B H05-63482 y JP-A H07-316234, monómeros que contienen bromo descritos en el documento JP-T H04-505341, monómeros que contienen grupos ciano, monómeros que contienen grupos carboxilo y monómeros que contienen grupos alcóxicarbonilo descritos en los documentos JP-T H04-505345 y JP-T H05-500070. Entre estos monómeros que confieren sitios de reticulación, se prefieren los monómeros que contienen grupos ciano.

O bien, el caucho fluorado (A) contiene preferiblemente un caucho fluorado con una cadena principal terminada en yodo o bromo. Un caucho fluorado de este tipo con una cadena principal terminada en yodo o bromo puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros que puede iniciarse añadiendo un iniciador de radicales en un medio acuoso sustancialmente en ausencia de oxígeno y en presencia de un compuesto halogenado. Los ejemplos representativos de compuestos halogenados que pueden usarse incluyen compuestos

representados por la fórmula:



5 (en la que x e y son cada uno un número entero de 0 a 2, y cumplen con la relación de $1 \leq x+y \leq 2$; R^2 es fluorohidrocarburo C_1 a C_6 saturado o insaturado, clorofluorohidrocarburo C_1 a C_{16} saturado o insaturado, hidrocarburo C_1 a C_3 o hidrocarburo C_3 a C_{10} cíclico opcionalmente sustituido con átomos de yodo o átomos de bromo, y puede contener átomos de oxígeno).

10 Los ejemplos de compuestos halogenados incluyen 1,3-diyodoperfluoropropano, 1,3-diyodo-2-cloroperfluoropropano, 1,4-diyodoperfluorobutano, 1,5-diyodo-2,4-dicloroperfluoropentano, 1,6-diyodoperfluorohexano, 1,8-diyodoperfluorooctano, 1,12-diyodoperfluorododecano, 1,16-diyodoperfluorohexadecano, diyodometano, 1,2-diyodoetano, 1,3-diyodo-n-propano, CF_2Br_2 , $BrCF_2CF_2Br$, $CF_3CFBrCF_2Br$, $CFCIBr_2$, $BrCF_2CFCIBr$, $CFBrCICFCIBr$, $BrCF_2CF_2CF_2Br$, $BrCF_2CFBrOCF_3$, 1-bromo-2-yodo-perfluoroetano, 1-bromo-3-yodo-perfluoropropano, 1-bromo-4-yodo-perfluorobutano, 2-bromo-3-yodo-perfluorobutano, 3-bromo-4-yodo-perfluoro-1-buteno, 2-bromo-4-yodo-perfluoro-1-buteno, bencenos monosustituidos con yodo y monosustituidos con bromo, bencenos disustituidos con yodo y monosustituidos con bromo y bencenos sustituidos con (2-yodoetilo) y sustituidos con (2-bromoetilo). Puede usarse cualquiera de estos compuestos solo, o puede usarse cualquier combinación de éstos.

20 Entre éstos, se prefieren 1,4-diyodoperfluorobutano o diyodometano desde los puntos de vista de la reactividad de polimerización, la reactividad de reticulación y una fácil disponibilidad.

25 El caucho fluorado (A) tiene preferiblemente una viscosidad de Mooney (ML_{1+10} (100°C)) de 5 a 140, más preferiblemente de 10 a 120, y todavía más preferiblemente de 20 a 100, desde el punto de vista de una buena capacidad de procesamiento.

El caucho fluorado (A) es un sistema reticulable seleccionado del grupo que consiste en sistemas reticulables con peróxido y sistemas reticulables con poliol.

30 Se prefiere un sistema reticulable con peróxido en cuanto a la resistencia química, y se prefiere un sistema reticulable con poliol en cuanto a la resistencia al calor. Por tanto, la composición reticulable puede contener agentes de reticulación que se usan para estos sistemas reticulables.

35 La reticulación con peróxido puede realizarse cuando se usan un caucho fluorado reticulable con peróxido y un peróxido orgánico como agente de reticulación.

40 El caucho fluorado reticulable con peróxido no está particularmente limitado, y puede usarse cualquier caucho fluorado que tenga un resto reticulable con peróxido. El resto reticulable con peróxido no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen restos que contienen átomos de yodo y restos que contienen átomos de bromo.

45 El peróxido orgánico puede ser cualquier peróxido orgánico, siempre que pueda generar radicales peróxido fácilmente en presencia de calor o un sistema redox. Los ejemplos del mismo incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,5-dihidropéroxido de 2,5-dimetilhexano, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de dicumilo, α,α -bis(t-butilperoxi)-p-diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexino, peróxido de benzoílo, t-butilperoxibenceno, ácido t-butilperoxi-maleico, carbonato de t-butilperoxi-isopropilo y peroxibenzoato de t-butilo. Entre ellos, se prefieren 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexino.

50 El sistema reticulable con peróxido contiene preferiblemente un peróxido orgánico de este tipo en una cantidad de 0,01 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado reticulable con peróxido. Con el uso del peróxido orgánico en una cantidad dentro de este intervalo, es posible permitir que la reticulación del peróxido avance en medida suficiente. La cantidad es más preferiblemente de 0,1 a 5,0 partes en masa.

55 En el caso de que se use un peróxido orgánico como agente de reticulación, se prefiere que la composición reticulable de la presente invención contenga además un adyuvante de reticulación. Como adyuvante de reticulación pueden mencionarse, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo (TAIC), triacrilformal, trimelitato de trialilo, N,N'-m-fenilen-bismaleimida, tereftalato de dipropargilo, ftalato de dialilo, amida de tereftalato de tetraalilo, fosfato de trialilo, bismaleimida, isocianurato de trialilo fluorado (1,3,5-tris(2,3,3-trifluoro-2-propenil)-1,3,5-triazin-2,4,6-triona), tris(dialilamina)-s-triazina, N,N-dialilacrilamida, 1,6-divinildodecafluorohexano, hexa-alilfosforamida, N,N,N',N'-tetraalilftalamida, N,N,N',N'-tetralil-malonamida, isocianurato de trivinilo, 2,4,6-trivinilmetiltrisiloxano, tri(5-norbornen-2-metilen)cianurato y fosfito de trialilo. Entre estos, se prefiere isocianurato de trialilo (TAIC) con el propósito de conseguir una buena capacidad de reticulación y garantizar buenas propiedades físicas del artículo moldeado de caucho fluorado.

La cantidad del adyuvante de reticulación es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en masa, y más preferiblemente de 0,1 a 5,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado (A). Si la cantidad del adyuvante de reticulación es de menos de 0,01 partes en masa, la reticulación puede llevar un largo tiempo por encima del límite práctico. Si la cantidad es de más de 10 partes en masa, la reticulación puede terminar en un tiempo demasiado corto, y adicionalmente, el artículo moldeado de caucho fluorado tiende a tener una deformación permanente por compresión reducida.

La reticulación con poliol puede realizarse cuando se usan un caucho fluorado reticulable con poliol y un compuesto de polihidroxicompuesto como agente reticulante.

El caucho fluorado reticulable con poliol no está particularmente limitado, y puede usarse cualquier caucho fluorado que tenga un resto reticulable con poliol. El resto reticulable con poliol no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen restos que tienen una unidad de fluoruro de vinilideno (VdF). Los ejemplos del método de introducción del resto reticulable incluyen un método de copolimerización de monómeros que confieren sitios de reticulación cuando se polimeriza el caucho fluorado.

Como polihidroxicompuesto, se usa un polihidroxicompuesto aromático adecuado desde el punto de vista de una excelente resistencia al calor.

El polihidroxicompuesto aromático no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (denominado a continuación en el presente documento bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)perfluoropropano (denominado a continuación en el presente documento bisfenol AF), resorcina, 1,3-dihidroxibenceno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, 1,6-dihidroxi-naftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxiestilbeno, 2,6-dihidroxi-antraceno, hidroquinona, catecol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (denominado a continuación en el presente documento bisfenol B), ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)valérico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)tetrafluorodichloropropano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxidifenilcetona, tri(4-hidroxifenil)metano, 3,3',5,5'-tetraclorobisfenol A y 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A. Estos polihidroxicompuestos aromáticos pueden ser sales de metal tales como sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, pero estas sales de metal no se usan preferiblemente en caso de coagulación del copolímero con el uso de un ácido.

El sistema reticulable con poliol contiene preferiblemente el polihidroxicompuesto en una cantidad de 0,01 a 8 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado reticulable con poliol. Con el uso del polihidroxicompuesto en una cantidad dentro de este intervalo, es posible permitir que la reticulación con poliol avance en medida suficiente. La cantidad es más preferiblemente de 0,02 a 5 partes en masa.

En el caso de que se use un polihidroxicompuesto como agente de reticulación, se prefiere que la composición reticulable contenga además un promotor de la reticulación. El promotor de la reticulación acelera la formación de dobles enlaces intramoleculares a través de la reacción de deshidrofluoración de la cadena principal del polímero y la adición del polihidroxicompuesto a los dobles enlaces resultantes.

El promotor de la reticulación puede usarse en combinación con un aceptor de ácido tal como óxido de magnesio y un adyuvante de reticulación tal como hidróxido de calcio.

Los ejemplos del acelerador de la reticulación incluyen compuestos de tipo onio. Entre los compuestos de tipo onio se prefiere al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amonio, tales como una sal de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio, tales como una sal de fosfonio cuaternario, compuestos de oxonio, compuestos de sulfonio, aminas cíclicas y compuestos de amina monofuncionales. Entre estos, es más preferido al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario.

Las sales de amonio cuaternario no están particularmente restringidas, y pueden mencionarse, por ejemplo, cloruro de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, yoduro de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, hidróxido de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, metilsulfato de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, bromuro de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, bromuro de 8-propil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, cloruro de 8-dodecil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, hidróxido de 8-dodecil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, cloruro de 8-eicosil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, cloruro de 8-tetracosil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno (denominado a continuación en el presente documento "DBU-B"), hidróxido de 8-bencil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno, cloruro de 8-fenetil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno y cloruro de 8-(3-fenilpropil)-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno. Entre estos, se prefiere DBU-B con el propósito de lograr buena capacidad de reticulación y garantizar buenas propiedades físicas del artículo moldeado de caucho fluorado.

Las sales de fosfonio cuaternario no están particularmente restringidas, y pueden mencionarse, por ejemplo, cloruro de tetrabutilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio (denominado a continuación en el presente documento "BTPPC"), cloruro de benciltrimetilfosfonio, cloruro de benciltributilfosfonio, cloruro de tributilalilfosfonio, cloruro de tributil-2-metoxipropilfosfonio y cloruro de bencilfenil(dimetilamino)fosfonio. Entre estos, se prefiere el cloruro de

benciltrifenilfosfonio (BTPPC) con el propósito de lograr buena capacidad de reticulación y garantizar buenas propiedades físicas del artículo moldeado de caucho fluorado.

Otros ejemplos del promotor de la reticulación incluyen disoluciones sólidas de sales de amonio cuaternario con bisfenol AF, disoluciones sólidas de sales de fosfonio cuaternario con bisfenol AF y los promotores de la reticulación libres de cloro divulgados en el documento JP-A H11-147891.

El promotor de la reticulación se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 8 partes en masa, más preferiblemente de 0,02 a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado (A). El uso del promotor de la reticulación en una cantidad de menos de 0,01 partes en masa puede no permitir que el caucho fluorado se reticule en medida suficiente, mediante lo cual el artículo moldeado de caucho fluorado resultante tiende a tener una estabilidad térmica y una resistencia al aceite reducidas. Si la cantidad es de más de 8 partes en masa, la capacidad de moldeo/capacidad de procesamiento de la composición reticulable tiende a disminuir.

15 (B) Fluororresina

La fluororresina (B) es un copolímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno, es decir, un copolímero que contiene unidades polimerizadas de tetrafluoroetileno y unidades polimerizadas de hexafluoropropileno (también denominado a continuación en el presente documento "FEP"). FEP es un material preferido porque tiene un buen efecto de reducción del coeficiente de rozamiento del artículo moldeado de caucho fluorado y es notablemente compatible con el caucho fluorado (A).

Otro motivo por el que se prefiere FEP es que proporciona muy buena resistencia al calor, y adicionalmente un buen rendimiento como barrera de combustible al artículo moldeado de caucho fluorado. El FEP es preferiblemente un copolímero que contiene del 70 al 99% en moles de unidades de TFE y del 1 al 30% en moles de unidades de HFP, y más preferiblemente un copolímero que contiene del 80 al 97% en moles de unidades de TFE y del 3 al 20% en moles de unidades de HFP. Si la cantidad de unidades de TFE es de menos del 70% en moles, las propiedades mecánicas pueden reducirse. Si la cantidad es de más del 99% en moles, el copolímero puede tener un punto de fusión demasiado alto, y puede afectar de manera adversa a la capacidad de moldeo.

FEP puede ser un copolímero de TFE, HFP y un monómero copolimerizable con TFE y HFP. Los ejemplos del monómero incluyen perfluoro(alquil vinil éter) [PAVE] representado por $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}_f^6$ (en la que R_f^6 representa un grupo perfluoroalquilo C_1 a C_5), monómeros vinílicos representados por $\text{CX}^5\text{X}^6=\text{CX}^7(\text{CF}_2)_n\text{X}^8$ (en la que X^5 , X^6 y X^7 son iguales o diferentes entre sí, y cada uno de éstos es un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, X^8 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro, y n representa un número entero de 2 a 10), y derivados de alquil perfluorovinil éter representados por $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{R}_f^7$ (en la que R_f^7 representa un grupo perfluoroalquilo C_1 a C_5). Entre éstos, se prefiere PAVE.

PAVE es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en perfluoro(metil vinil éter) [PMVE], perfluoro(etil vinil éter) [PEVE], perfluoro(propil vinil éter) [PPVE] y perfluoro(butil vinil éter), y es más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PMVE, PEVE y PPVE.

El derivado de alquil perfluorovinil éter es preferiblemente uno en el que R_f^7 es un grupo perfluoroalquilo C_1 a C_3 , y más preferiblemente $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

En el caso de que el FEP contenga unidades monoméricas de un monómero copolimerizable con TFE y HFP, se prefiere que la cantidad de unidades monoméricas de un monómero copolimerizable con TFE y HFP sea del 0,1 al 10% en moles y que la cantidad total de unidades de TFE y unidades de HFP sea del 90 al 99,9% en moles. Si la cantidad de unidades monoméricas de un monómero copolimerizable es de menos del 0,1% en moles, la capacidad de moldeo, la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y la resistencia al agrietamiento por tensión tienden a ser escasas. Si la cantidad es de más del 10% en moles, la impermeabilidad química, la resistencia al calor, las propiedades mecánicas y la productividad tienden a ser escasas.

El punto de fusión de la fluororresina (B) es preferiblemente no menor que la temperatura de reticulación del caucho fluorado (A). Siempre que la fluororresina (B) tenga un punto de fusión no menor que la temperatura de reticulación del caucho fluorado (A), el punto de fusión es más preferiblemente, por ejemplo, no menor de 150°C, y todavía más preferiblemente no menor de 200°C aunque el intervalo preferido varía dependiendo del tipo del caucho fluorado (A). El límite superior no está particularmente limitado, y puede establecerse en 300°C. Si se usa una fluororresina de bajo punto de fusión tal como poli(fluoruro de vinilideno) como fluororresina (B), la fluororresina puede fundirse en el proceso de moldeo-reticulación. Por consiguiente, no puede obtenerse un artículo moldeado de caucho fluorado con suficientes porciones sobresalientes.

Con el fin de mejorar la compatibilidad de la fluororresina (B) y el caucho fluorado (A), la composición reticulable puede contener al menos un compuesto polifuncional. El término "compuesto polifuncional" significa un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales de la misma estructura o diferentes estructuras en su molécula.

Los grupos funcionales de tales compuestos polifuncionales pueden ser cualquiera de los grupos funcionales conocidos comúnmente por ser reactivos, y los ejemplos incluyen carbonilo, carboxilo, haloformilo, amido, olefina, amino, isocianato, hidroxilo y epoxi. Los compuestos que tienen estos grupos funcionales tienen una alta afinidad para el caucho fluorado (A) y, adicionalmente se espera que mejoren la compatibilidad porque reaccionan con un grupo funcional de la fluororresina (B) que se sabe que es reactivo.

La composición reticulable que contiene el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) tiene preferiblemente una razón volumétrica del caucho fluorado (A) con respecto a la fluororresina (B) (caucho fluorado (A))/(fluororresina (B)) de 60/40 a 95/5. Si la cantidad es demasiado baja, la fluororresina (B) puede no tener un efecto suficiente de reducción del coeficiente de rozamiento. Por otro lado, si la cantidad es demasiado alta, la fluororresina (B) puede reducir espectacularmente la elasticidad del caucho. La razón (caucho fluorado (A))/(fluororresina (B)) es más preferiblemente de 65/35 a 95/5 y todavía más preferiblemente de 70/30 a 90/10 en cuanto a proporcionar tanto buenas propiedades de flexibilidad como buenas propiedades de bajo rozamiento.

La composición reticulable puede contener opcionalmente agentes de combinación usados comúnmente en cauchos fluorados, incluyendo diversos aditivos tales como cargas, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, colorantes, estabilizantes, adyuvantes adhesivos, agentes de desmoldeo, agentes que confieren conductividad eléctrica, agentes que confieren conductividad térmica, agentes no adhesivos de superficie, agentes que confieren flexibilidad, agentes de mejora de la resistencia al calor y retardantes de llama, en la medida en que los efectos de la presente invención no se vean deteriorados.

Se ofrece la siguiente descripción para ilustrar un método para producir el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención.

El artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención puede producirse mediante un método de producción que incluye las etapas de: (I) hacer que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen conjuntamente para preparar una composición reticulable; (II) moldear y reticular la composición reticulable, proporcionando de ese modo una pieza moldeada reticulada; y (III) calentar la pieza moldeada reticulada hasta una temperatura no menor que el punto de fusión de la fluororresina (B), proporcionando de ese modo un artículo moldeado de caucho fluorado (tratamiento con calor).

Estas etapas se describen a continuación en el presente documento.

Etapas (I)

En esta etapa, el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) se coagulan conjuntamente para preparar una composición reticulable. Como resultado de la coagulación conjunta, el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) se mezclan, lo que conduce a una alta ocupación de porciones sobresalientes en la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado. Por consiguiente, el artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención tiene alta repelencia al agua y propiedades de bajo rozamiento.

Por otro lado, si el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) se amasan, por ejemplo, a una temperatura a la que se funde la fluororresina (B) para preparar una composición reticulable que contiene el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B), la ocupación de porciones sobresalientes en la superficie de un artículo moldeado de caucho fluorado resultante no será lo suficientemente alta.

La coagulación conjunta puede llevarse a cabo mediante, por ejemplo, (i) un método que incluye mezclar una dispersión acuosa del caucho fluorado (A) y una dispersión acuosa de la fluororresina (B), y después hacer que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen, (ii) un método que incluye añadir un polvo del caucho fluorado (A) a una dispersión acuosa de la fluororresina (B), y después hacer que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen, o (iii) un método que incluye añadir un polvo de la fluororresina (B) a una dispersión acuosa del caucho fluorado (A), y después hacer que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen.

En particular, se prefiere el método (i) de entre los métodos de coagulación conjunta anteriores porque es más probable que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) se dispersen homogéneamente.

En los métodos de coagulación (i) a (iii), puede usarse un floculante, por ejemplo, para provocar la coagulación. Los ejemplos de un floculante de este tipo incluyen, pero no se limitan a, floculantes conocidos incluyendo sales de aluminio tales como sulfato de aluminio y alumbre, sales de calcio tales como sulfato de calcio, sales de magnesio tales como cloruro de magnesio y sulfato de magnesio, y sales de cationes monovalentes tales como cloruro de sodio y cloruro de potasio. En el caso de que se use un floculante para la coagulación, puede ajustarse el pH con un ácido o un álcali con el fin de acelerar la coagulación.

Además, se prefiere que la etapa (I) incluya hacer que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen conjuntamente, proporcionando de ese modo un polvo de coagulación conjunta, y añadir un agente de reticulación al polvo de coagulación conjunta para preparar una composición reticulable porque el caucho fluorado (A) puede

requerir un agente de reticulación en el caso de que sea un sistema reticulable.

Normalmente, después de añadir el agente de reticulación al polvo de coagulación conjunta, se mezclan el polvo de coagulación conjunta y el agente de reticulación. El mezclado puede llevarse a cabo mediante métodos comunes usando un molino de rodillos de tipo abierto o similar a una temperatura menor que el punto de fusión de la fluororresina (B). Por tanto, la etapa (I) incluye preferiblemente hacer que el caucho fluorado (A) y la fluororresina (B) coagulen conjuntamente, proporcionando de ese modo un polvo de coagulación conjunta, añadir un agente de reticulación al polvo de coagulación conjunta, y mezclar el polvo de coagulación conjunta y el agente de reticulación a una temperatura menor que el punto de fusión de la fluororresina (B), proporcionando de ese modo una composición reticulable.

(II) Etapa de moldeo y reticulación

En la etapa (II), la composición reticulable obtenida en la etapa (I) se moldea y reticula para dar una pieza moldeada reticulada. El orden del moldeo y la reticulación no está limitado, y el moldeo puede llevarse a cabo antes de la reticulación, o viceversa. O bien, el moldeo y la reticulación pueden llevarse a cabo simultáneamente.

Por ejemplo, con el fin de obtener un manguito, una placa larga, o similar, es apropiado realizar moldeo por extrusión y después reticulación. En el caso de un artículo moldeado de conformación irregular, puede obtenerse un producto reticulado con una conformación de bloque y después someterlo a un tratamiento de conformación tal como el corte. En el caso de un artículo moldeado comparativamente simple, tal como un segmento de pistón o una junta obturadora de aceite, una estrategia común es realizar simultáneamente el moldeo y la reticulación usando una matriz o similar.

Los ejemplos de métodos de moldeo incluyen, pero no se limitan a, moldeo por extrusión, moldeo por compresión usando una matriz o similar, y moldeo por inyección.

La reticulación también puede realizarse mediante métodos comunes, y los ejemplos incluyen reticulación con vapor, reticulación con radiación, y métodos en los que la reacción de reticulación se inicia mediante calentamiento. En la presente invención, con el fin de aumentar eficazmente la ocupación de porciones sobresalientes en la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado, se prefiere la reticulación mediante calentamiento.

Los métodos y las condiciones para moldear y reticular la composición reticulable pueden determinarse dentro de los intervalos de procedimientos y condiciones conocidos según los métodos de moldeo y reticulación que vayan a usarse.

Preferiblemente, la temperatura de reticulación no es menor que la temperatura de reticulación del caucho fluorado (A), y es menor que el punto de fusión de la fluororresina (B). Si la reticulación se realiza a una temperatura del punto de fusión de la fluororresina (B) o mayor, puede no obtenerse un artículo moldeado con un gran número de porciones sobresalientes.

La temperatura de reticulación es más preferiblemente menor que el punto de fusión de la fluororresina (B) en más de 5°C y no menor que la temperatura de reticulación del caucho fluorado (A). El tiempo de reticulación es, por ejemplo, de 1 minuto a 24 horas, y puede determinarse apropiadamente dependiendo del tipo del agente de reticulación.

Aunque algunos procesos de reticulación de caucho convencionales incluyen un primer tratamiento de reticulación (denominado primera reticulación) y una etapa de reticulación posterior (denominada segunda reticulación), la etapa de moldeo y reticulación (II) y la etapa de tratamiento con calor (III) en la presente invención son diferentes de la segunda etapa de reticulación convencional tal como se ilustra a continuación en la descripción de la etapa de tratamiento con calor (III).

(III) Etapa de tratamiento con calor

En esta etapa, la pieza moldeada reticulada obtenida en la etapa de moldeo y reticulación (II) se forma para dar un artículo moldeado de caucho fluorado calentándose a una temperatura no menor que el punto de fusión de la fluororresina (B).

La etapa de tratamiento con calor (III) en el presente documento es un tratamiento para aumentar la proporción de fluororresina en la superficie de la pieza moldeada reticulada. Con el fin de lograr este objeto, la temperatura de calentamiento no es menor que el punto de fusión de la fluororresina (B), y es menor que las temperaturas de descomposición térmica del caucho fluorado (A) y la fluororresina (B).

Si la temperatura de calentamiento es menor que el punto de fusión de la fluororresina, puede no obtenerse un artículo moldeado con un gran número de porciones sobresalientes. Además, con el fin de impedir la descomposición térmica del caucho fluorado y la fluororresina, la temperatura de calentamiento debe ser menor que

la menor de la temperatura de descomposición térmica del caucho fluorado (A) y la temperatura de descomposición térmica de la fluororresina (B). La temperatura de calentamiento es preferiblemente mayor que el punto de fusión de la fluororresina en 5°C o más porque se obtiene fácilmente el bajo rozamiento en poco tiempo.

- 5 El límite superior de la temperatura se determina para cauchos fluorados típicos, y no se aplica a los cauchos fluorados superresistentes al calor. El límite superior para cauchos fluorados superresistentes al calor corresponde a la temperatura de descomposición de los cauchos fluorados.

10 En la etapa de tratamiento con calor (III), la temperatura de calentamiento y el tiempo de calentamiento tienen una relación estrecha. Específicamente, a una temperatura comparativamente próxima al límite inferior, se realiza preferiblemente un periodo de calentamiento comparativamente largo, mientras que a una temperatura comparativamente próxima al límite superior, se realiza preferiblemente un periodo de calentamiento comparativamente corto. Aunque el tiempo de calentamiento puede determinarse basándose en esta relación con la temperatura de calentamiento, un periodo de calentamiento demasiado largo puede provocar el deterioro térmico del caucho fluorado. Salvo para cauchos fluorados altamente resistentes al calor, el tiempo de calentamiento es prácticamente de hasta 48 horas. Normalmente, el tiempo de calentamiento es preferiblemente de 1 minuto a 48 horas, y es más preferiblemente de 1 minuto a 24 horas para una buena productividad. Sin embargo, con el fin de reducir suficientemente el coeficiente de rozamiento, el tiempo de calentamiento es preferiblemente de 8 a 48 horas.

20 La segunda reticulación convencional es un procedimiento para descomponer por completo el agente de reticulación restante después de la primera reticulación hasta la reticulación completa del caucho fluorado, y mejorar las propiedades mecánicas y la deformación permanente por compresión de la pieza moldeada reticulada.

25 Por consiguiente, las condiciones convencionales para la segunda reticulación no tienen en cuenta la presencia de la fluororresina (B). Por tanto, aunque estas condiciones se solapan accidentalmente con las condiciones de calentamiento de la etapa de tratamiento con calor de la presente invención, se determinan los intervalos de las condiciones de calentamiento de la segunda reticulación para lograr el objetivo de completar la reticulación del caucho fluorado (descomposición completa de los agentes de reticulación) sin tener en cuenta la presencia de la fluororresina, y no siempre coinciden con las condiciones en las que la fluororresina (B) en un producto reticulado de caucho (no un producto no reticulado de caucho) se ablanda o se funde mediante calentamiento.

En la etapa de moldeo y reticulación (II), con el fin de completar la reticulación del caucho fluorado (A) (descomponer por completo el agente de reticulación), puede realizarse la segunda reticulación.

35 Aunque la reticulación del caucho fluorado (A) puede completarse como resultado de la descomposición del agente de reticulación restante en la etapa de tratamiento con calor (III), la reticulación del caucho fluorado (A) es simplemente una reacción secundaria en la etapa de tratamiento con calor (III).

40 El método de producción descrito anteriormente proporciona artículos moldeados de caucho fluorado que se mejoran notablemente en cuanto a las propiedades atribuidas a la fluororresina (B), tales como bajo rozamiento y repelencia al agua, en comparación con los artículos obtenidos sin realizar un tratamiento con calor. Además, los artículos moldeados de caucho fluorado resultantes, excepto la superficie, muestran buenas propiedades atribuidas al caucho fluorado (A), y por tanto, son totalmente excelentes en cuanto a las propiedades de bajo rozamiento, repelencia al agua y propiedades elastoméricas de una manera equilibrada. Adicionalmente, puesto que no hay punto de contacto claro entre la fluororresina (B) y el caucho fluorado (A) en los artículos moldeados de caucho fluorado resultantes, las porciones de superficie ricas en la fluororresina (B) no se caerán ni se soltarán. Concretamente, los artículos moldeados son mejores en cuanto a la durabilidad que los artículos moldeados convencionales que tienen una superficie de caucho fluorado modificada mediante recubrimiento con una fluororresina o adhesión de una fluororresina.

50 El artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención es útil como materiales de obturación, elementos deslizantes y elementos no adhesivos debido a sus propiedades de bajo rozamiento y repelencia al agua.

Los ejemplos del mismo incluyen, pero no se limitan a, los siguientes artículos moldeados.

55 Materiales de obturación:

60 En los campos relacionados con la producción de semiconductores tales como dispositivos de producción de semiconductores, dispositivos de producción de paneles de cristal líquido, dispositivos de producción de paneles de plasma, paneles de cristal líquido dirigidos por plasma, paneles de visualización de emisión de campo y sustratos de baterías solares, los ejemplos del material de obturación incluyen juntas tóricas (cuadradas), guarniciones, juntas de estanqueidad, diafragmas y otros diversos materiales de obturación. Estos materiales de obturación pueden usarse para dispositivos de CVD, dispositivos de ataque químico en seco, dispositivos de ataque químico en húmedo, dispositivos de difusión por oxidación, dispositivos de bombardeo catódico, dispositivos de calcinación, dispositivos de lavado, dispositivos de implantación de iones y dispositivos de descarga de gases. Los ejemplos específicos del material de obturación incluyen juntas tóricas para válvulas de compuerta, juntas tóricas para ventanas de cuarzo,

juntas tóricas para cámaras, juntas tóricas para compuertas, juntas tóricas para recintos campana, juntas tóricas para acoplamientos, juntas tóricas y diafragmas para bombas, juntas tóricas para dispositivos de control de gases de semiconductores, juntas tóricas para reveladores de capas protectoras y líquidos de desprendimiento y otros diversos materiales de obturación.

En el campo de los automóviles, el artículo moldeado de caucho fluorado puede usarse como materiales de obturación tales como juntas de estanqueidad, juntas obturadoras de ejes, juntas obturadoras de vástagos de válvula, u otros diversos materiales de obturación para motores y los dispositivos periféricos de los mismos, o diversos materiales de obturación para transmisiones automáticas. Los ejemplos del material de obturación para sistemas de combustible y los dispositivos periféricos de los mismos incluyen juntas tóricas (cuadradas), guarniciones y diafragmas. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen juntas de estanqueidad de culata del motor, juntas de estanqueidad de metal, juntas de estanqueidad de cárter del aceite, juntas obturadoras de cigüeñal, juntas obturadoras de árbol de levas, juntas obturadoras de vástagos de válvula, guarniciones de colector, juntas obturadoras para sensores de oxígeno, juntas tóricas de inyector, guarniciones de inyector, juntas tóricas y diafragmas para bombas de combustible, juntas obturadoras de cigüeñal, juntas obturadoras de cajas de cambios, guarniciones de pistón de explosión, juntas obturadoras de camisas de cilindro, juntas obturadoras de vástagos de válvula, juntas obturadoras de bomba delantera de transmisión automática, juntas obturadoras de piñón de eje trasero, juntas de estanqueidad de junta universal, juntas obturadoras de piñón de medidor de velocidad, cazoletas de pistón de freno de pedal, juntas tóricas de transmisión de par, juntas obturadoras de aceite, juntas obturadoras de sistema de recirculación de gases de escape, juntas obturadoras de cojinete, diafragmas de sensor de carburador y similares.

En los campos de la construcción naval, de aviones, y cohetes, los ejemplos del material de obturación incluyen diafragmas, juntas tóricas (cuadradas), válvulas, guarniciones, y otros diversos materiales de obturación, y estos pueden usarse en sistemas de combustible. Específicamente, en el campo de la aviación, los artículos moldeados se usan como juntas obturadoras de vástagos de válvula de motor a reacción, juntas de estanqueidad y juntas tóricas, juntas de vástago rotatorias, juntas de estanqueidad hidráulicas y juntas obturadoras de cortafuegos y similares; en el campo de la construcción naval, los artículos moldeados se usan como juntas obturadoras de popa de eje portahélices propulsoras, juntas obturadoras de vástagos de válvula de escape y succión de motor diésel, juntas obturadoras de válvula de mariposa, juntas obturadoras de eje de válvula de mariposa y similares.

Los ejemplos de los materiales de obturación en el campo de las plantas químicas incluyen válvulas, guarniciones, diafragmas, juntas tóricas (cuadradas), y otros diversos materiales de obturación, y estos pueden usarse en diversas etapas de producción de productos químicos tales como productos químicos medicinales, agroquímicos, pinturas y resinas. Más específicamente, los artículos moldeados pueden usarse como juntas obturadoras en bombas para productos químicos, sistemas de tuberías y medidores de flujo, juntas obturadoras de intercambiadores de calor, guarniciones de enfriadores de vidrio en plantas de producción de ácido sulfúrico, juntas obturadoras en máquinas extendedoras de agroquímicos y bombas de transferencia de agroquímicos, juntas obturadoras de tuberías de gases, juntas obturadoras de baño de chapado, guarniciones de desecadores de vacío de alta temperatura, juntas obturadoras de rodillos para cintas de fabricación de papel, juntas obturadoras de pilas de combustible, juntas obturadoras de juntas de túneles de viento, guarniciones de piezas de unión de tubos en cromatógrafos de gases y medidores de pH y juntas obturadoras, diafragmas y partes de válvula en aparatos analíticos y aparatos fisicoquímicos.

En el campo fotográfico (por ejemplo, máquinas de revelado), el campo de impresión (por ejemplo, máquinas de impresión) y el campo de la pintura (por ejemplo, equipos de pintura), los artículos moldeados pueden usarse, por ejemplo, como juntas obturadoras y partes de válvula en máquinas copiadoras de proceso en seco.

En el campo de los equipos de plantas de la industria alimentaria, los ejemplos del material de obturación incluyen válvulas, guarniciones, diafragmas, juntas tóricas (cuadradas) y diversos materiales de obturación, y estos pueden usarse en etapas de producción de alimentos. Más específicamente, los artículos moldeados pueden usarse como juntas obturadoras de intercambiadores de calor del tipo de placas y juntas obturadoras de válvulas electromagnéticas de máquinas expendedoras.

En el campo de los equipos de plantas de energía nuclear, los ejemplos del material de obturación incluyen guarniciones, juntas tóricas, diafragmas, válvulas y diversos elementos de obturación.

Los ejemplos en el campo de la industria general incluyen elementos de guarnición, juntas tóricas, diafragmas, válvulas, diversos materiales de obturación, y similares. Más específicamente, pueden mencionarse juntas obturadoras y juntas obturadoras de cojinete en sistemas hidráulicos y de lubricación, juntas obturadoras de ventanilla y otras juntas obturadoras en equipos de limpieza en seco, juntas obturadoras para aparatos de enriquecimiento en hexafluoruro de uranio, válvulas de obturación (vacío) en ciclotrones, juntas obturadoras para máquinas automáticas de envasado, diafragmas en bombas (en aparatos de monitorización de la contaminación) para analizar gas de ácido sulfuroso y gas cloro en el aire, etcétera.

En el campo de los sistemas eléctricos, los artículos moldeados se usan específicamente como tapas de aceite de

aislamiento en los “trenes bala” (Shinkansen), juntas obturadoras de bancos de transformadores de obturación con líquido y similares.

5 En el campo de las pilas de combustible, los artículos se usan específicamente como materiales de obturación entre electrodos y un separador y como juntas obturadoras en sistemas de tuberías de hidrógeno, oxígeno o agua producto.

10 En el campo de los componentes electrónicos, los artículos se usan específicamente como materiales de radiador, materiales de protección frente a ondas electromagnéticas, juntas de estanqueidad de unidades de disco duro de ordenadores y similares.

15 Los ejemplos de aquéllos que pueden producirse mediante moldeo *in situ* no están particularmente restringidos pero incluyen juntas de estanqueidad de cárter de aceite de motor, juntas de estanqueidad para aparatos de registro magnético y materiales de obturación de unidades de filtro para salas blancas.

20 Los artículos moldeados pueden usarse de manera particularmente adecuada como juntas de estanqueidad para aparatos de registro magnético (unidades de disco duro) y materiales de obturación para equipos limpios tales como materiales de obturación en aparatos de fabricación de semiconductores o almacenes para obleas u otros dispositivos.

Además, los artículos moldeados pueden usarse de manera particularmente adecuada como materiales de obturación para pilas de combustible, tales como guarniciones usadas entre electrodos de pilas de combustible o en sistemas de tuberías periféricas.

25 Elementos deslizantes:

30 En los campos relacionados con los automóviles, los ejemplos de los materiales de obturación incluyen segmentos de pistón, juntas obturadoras de ejes, juntas obturadoras de vástagos de válvula, juntas obturadoras de cigüeñal, juntas obturadoras de árbol de levas y juntas obturadoras de aceite. Generalmente, los ejemplos incluyen productos de caucho fluorado usados como partes que deslizan en contacto con otros materiales.

Elementos no adhesivos:

35 Puede hacerse mención de, por ejemplo, tapones de bloqueo de fallos de disco duro en el campo de la informática y rodillos en los campos de las máquinas copiadoras e impresoras.

Campos que emplean la repelencia al agua y repelencia al aceite:

40 Los ejemplos del material de obturación incluyen escobillas limpiaparabrisas para automóviles y tejidos recubiertos para tiendas de campaña de exteriores.

Ejemplos

45 Se ofrecen los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención en más detalle.

Se midieron las propiedades físicas expuestas en el presente documento mediante los siguientes métodos.

(1) Propiedades de reticulación (vulcanización)

50 Se midieron el menor par (ML), el mayor par (MH), el tiempo de inducción (T10) y tiempo de vulcanización óptimo (T90) usando un curastómetro de tipo II (disponible de JSR Corporation)

(2) Módulo al 100% (M100)

55 Medido según la norma JIS K 6251.

(3) Resistencia a la tracción a la rotura (Tb)

Medido según la norma JIS K 6251.

60 (4) Alargamiento de tracción a la rotura (Eb)

Medido según la norma JIS K 6251.

65 (5) Dureza (Shore A)

Medido según la norma JIS K 6253 usando un durómetro de tipo A (valor pico).

(6) Coeficiente de rozamiento

- 5 Se usó un reproductor de rozamiento (FPR2000, disponible de Rhesca Corporation) para la medición en un modo de revolución a 20 g de peso, a 60 rpm ya 10 mm de radio de giro. Cuando se volvió estable el coeficiente de rozamiento 5 minutos o más después del inicio de la rotación, se registró el valor medido como un coeficiente de rozamiento dinámico.

10 (7) Ocupación de áreas que tienen las porciones sobresalientes (ocupación de porciones sobresalientes)

- Se analizó una región arbitraria (270 μm x 202 μm) en la superficie de un artículo moldeado con un microscopio láser 3D a color (VK-9700, disponible de Keyence Corporation) para determinar las áreas de la sección transversal inferior de las porciones sobresalientes y se calculó la ocupación como la proporción del total de las áreas de la sección transversal con respecto al área de toda la región medida. El software usado para el análisis por microscopía láser fue WinRoof Ver. 6.4.0 (disponible de Mitani Corporation).
- 15

(8) Altura de la porción sobresaliente

- 20 Se analizó una región arbitraria (270 μm x 202 μm) en la superficie de un artículo moldeado con un microscopio láser 3D a color (VK-9700, disponible de Keyence Corporation) para determinar las alturas de las porciones sobresalientes y la desviación estándar de la altura de la porción sobresaliente. El software usado para el análisis por microscopía láser fue WinRoof Ver.6.4.0 (disponible de Mitani Corporation).

25 (9) Área de la sección transversal inferior de las porciones sobresalientes

- Se analizó una región arbitraria (270 μm x 202 μm) en la superficie de un artículo moldeado con un microscopio láser 3D a color (VK-9700, disponible de Keyence Corporation) para determinar las áreas de la sección transversal inferior de las porciones sobresalientes. El software usado para el análisis por microscopía láser fue WinRoof Ver.6.4.0 (disponible de Mitani Corporation).
- 30

(10) Número de porciones sobresalientes

- 35 Se observó una región arbitraria (270 μm x 202 μm) en la superficie de un artículo moldeado con un microscopio láser 3D a color (VK-9700, disponible de Keyence Corporation), y se convirtió el número de porciones sobresalientes en la región al número de porciones sobresalientes por mm^2 . El software usado para el análisis por microscopía láser fue WinRoof Ver.6.4.0 (disponible de Mitani Corporation).

(11) Repelencia al agua

- 40 Medido como ángulo de contacto estático del agua en un artículo moldeado de caucho fluorado usando un medidor de ángulo de contacto (disponible de Kyowa Kagaku).

Se describen a continuación los materiales mostrados en las tablas y usados en el presente documento.

45 Dispersión de caucho fluorado (A1)

Dispersión de un caucho fluorado binario reticulable con polioliol (copolímero de VdF/HFP, VdF/HFP = 78/22) (contenido en sólidos: el 24% en masa, viscosidad de Mooney del caucho fluorado (ML_{1+10} (100°C): 80)

50 Dispersión de caucho fluorado (A2)

Dispersión de un caucho fluorado binario reticulable con polioliol (copolímero de VdF/HFP, VdF/HFP = 78/22) (contenido en sólidos: el 23% en masa, viscosidad de Mooney del caucho fluorado (ML_{1+10} (100°C): 60)

55 Caucho fluorado (A3)

Dispersión de un caucho fluorado binario reticulable con polioliol (G7400BP, disponible de Daikin Industries, Ltd.)

60 Dispersión de fluororresina (B1)

Dispersión acuosa de FEP (contenido en sólidos: el 21% en masa, MFR: 31,7 g/10 min (medido a 327°C), punto de fusión: aproximadamente 215°C)

65 Fluororresina (B2)

ETFE (EP-610, disponible de Daikin Industries, Ltd.)

Carga

5 Negro de carbono (carbono MT de Cancarb: N990)

Agente de reticulación

Bisfenol AF de calidad especial (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

10 Promotor de la reticulación

BTPPC de calidad especial (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

15 Aceptor de ácido

Óxido de magnesio (disponible de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.)

Adyuvante de reticulación

20 Hidróxido de calcio (disponible de Ohmi Chemical Industry Co., Ltd.)

Ejemplo 1

25 Se mezclaron de manera preliminar la dispersión acuosa de FEP (B1) y la dispersión de caucho fluorado (A1) en una disolución con una razón volumétrica (sólidos de caucho fluorado/sólidos de FEP) de 75/25. Se añadió una parte de 400 ml de esta disolución a una disolución preparada de manera preliminar de 4 g de cloruro de magnesio en 500 ml de agua en una mezcladora de 1 l y se mezcló en la misma durante 5 minutos para hacer que los sólidos coagularan conjuntamente.

30 Después de la coagulación conjunta, se recuperaron los sólidos y se secaron en una estufa de secado a 120°C durante 24 horas, y se mezclaron los materiales predeterminados mostrados en la tabla 1 con los sólidos usando un molino de rodillos de tipo abierto.

35 A continuación, se sometió la composición resultante a moldeo con calentamiento a 170°C durante 10 minutos, y luego un tratamiento con calor en un horno a 250°C durante 24 horas para vulcanizarse por completo.

Ejemplo 2

40 Se mezclaron de manera preliminar la dispersión de FEP (B1) y la dispersión acuosa de caucho fluorado (A2) en una disolución con una razón volumétrica (sólidos de caucho fluorado/sólidos de FEP) de 75/25. Se añadió una porción de 400 ml de esta disolución a una disolución preparada de manera preliminar de 4 g de cloruro de magnesio en 500 ml de agua en una mezcladora de 1 l y se mezcló en la misma durante 5 minutos para hacer que los sólidos coagularan conjuntamente.

45 Después de la coagulación conjunta, se recuperaron los sólidos y se secaron en una estufa de secado a 120°C durante 24 horas, y se mezclaron los materiales predeterminados mostrados en la tabla 1 con los sólidos usando un molino de rodillos de tipo abierto.

50 A continuación, se sometió la composición resultante a moldeo con calentamiento a 170°C durante 10 minutos, y luego el tratamiento con calor en un horno a 250°C durante 24 horas para vulcanizarse por completo.

Ejemplo comparativo 1

55 Se prepararon el caucho fluorado (A3) y la fluororresina (B2) a una razón volumétrica de 75/25 en una amasadora de 3 l a un porcentaje de llenado del 80%, y se amasaron.

Cuando la temperatura de la composición llegó a los 235°C, se detuvo el amasado y se retiró la composición.

60 A continuación, se mezclaron los materiales predeterminados mostrados en la tabla 1 con la misma usando un molino de rodillos de tipo abierto, y se sometió la composición resultante a moldeo con calentamiento a 170°C durante 10 minutos y luego el tratamiento con calor en un horno a 250°C durante 24 horas para vulcanizarse por completo.

65 La tabla 1 a continuación muestra las razones de combinación y las mediciones de propiedades de vulcanización de las composiciones de caucho fluorado reticulables. La tabla 2 a continuación muestra diversas mediciones de los

artículos moldeados obtenidos.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Composición de caucho fluorado curable (partes en masa)	-	-	-
Caucho fluorado y fluororresina	100	100	100
Bisfenol AF	2	2	2
BTPPC	0,6	0,6	0,6
MgO	2,5	2,5	2,5
Hidróxido de calcio	5	5	5
Mezclado de caucho fluorado y fluororresina	Coagulación conjunta	Coagulación conjunta	Amasado a 235°C
Propiedades de curado (vulcanización) a 170°C	-	-	-
Menor par ML (N)	3,8	2,8	2,5
Mayor par MH (N)	44,3	44,5	44,2
Tiempo de inducción T10 (min)	5,1	4,8	2,9
Tiempo vulcanización óptimo T90 (min)	8,9	7,8	4,5

5

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Curado con prensado (temperatura x tiempo)	170°C x 10 min	170°C x 10 min	170°C x 10 min
Tratamiento con calor (temperatura °C x tiempo)	250°C x 24 horas	250°C x 24 horas	250°C x 24 horas
M100 (MPa)	4,9	4,1	5,3
Tb (MPa)	14,1	13,7	15,9
Eb (%)	190	210	330
Dureza (Shore A)	80	79	78
Tasa de ocupación de la porción sobresaliente (%)	38,1	35,6	24,5
Razón de área/razón volumétrica	1,52	1,42	0,98
Altura de la porción sobresaliente (µm)	De 0,44 a 1,9	De 0,45 a 1,8	De 0,42 a 2,75
Desviación estándar de la altura de la porción sobresaliente	0,281	0,270	0,303
Área de la sección transversal inferior de las porciones sobresalientes (µm ²)	De 3,8 a 197,2	De 3,3 a 195,1	De 1,9 a 149,7
Número de porciones sobresalientes (por mm ²)	8892	8526	8159
Coeficiente de rozamiento	0,98	0,97	7,32
Repelencia al agua (ángulo de contacto)	110°	111°	100°

10 La figura 2 es un gráfico que muestra los números de porciones sobresalientes de los respectivos intervalos de altura de la porción sobresaliente en la superficie del artículo moldeado del ejemplo 1, y la figura 3 es un gráfico que muestra los números de porciones sobresalientes de los respectivos intervalos de altura de la porción sobresaliente en la superficie del artículo moldeado del ejemplo comparativo 1. La figura 4 es una imagen obtenida mediante análisis por microscopía láser de la superficie del artículo moldeado del ejemplo 1. La figura 5 es una imagen obtenida mediante análisis por microscopía láser de la superficie del artículo moldeado del ejemplo comparativo 1.

15 Tal como se observa en estos gráficos e imágenes, se disponen porciones sobresalientes más uniformes en el artículo moldeado obtenido en el ejemplo 1 que en el artículo moldeado del ejemplo comparativo 1, aunque se obtuvieron a partir de las composiciones reticulables que tenían la misma composición.

Aplicabilidad industrial

20 El artículo moldeado de caucho fluorado de la presente invención puede usarse como materiales de obturación, elementos deslizantes y elementos no adhesivos.

Lista de símbolos de referencia

25 30 Artículo moldeado de caucho fluorado

31 Porción sobresaliente

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado de caucho fluorado producido mediante reticulación con peróxido o reticulación con poliol de una composición reticulable, que comprende
5 (i) un caucho fluorado (A) y
(ii) un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE)/hexafluoropropileno (HFP) como fluororresina (B),
10 en el que
– la razón volumétrica de la fluororresina (B) con respecto al artículo moldeado de caucho fluorado es de 0,05-0,45,
15 – el artículo moldeado de caucho fluorado tiene una superficie con porciones sobresalientes,
– la razón de área de las áreas que tienen las porciones sobresalientes con respecto a toda la superficie del artículo moldeado de caucho fluorado es de no menos de 0,06, y
20 – la razón de área de las áreas que tienen las porciones sobresalientes es 1,2 veces o más mayor que la razón volumétrica de la fluororresina (B).
2. Artículo moldeado de caucho fluorado según la reivindicación 1, en el que las porciones sobresalientes están formadas sustancialmente por la fluororresina (B) como componente de la composición reticulable.
25
3. Artículo moldeado de caucho fluorado según la reivindicación 1 ó 2, en el que las porciones sobresalientes tienen una altura de 0,2-5,0 μm y una desviación estándar de la altura de no más de 0,300.
4. Artículo moldeado de caucho fluorado según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que las porciones sobresalientes tienen una parte inferior con un área de la sección transversal de 2 a 500 μm^2 .
30
5. Artículo moldeado de caucho fluorado según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el número de porciones sobresalientes es de 3.000-60.000 por mm^2 .
- 35 6. Artículo moldeado de caucho fluorado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el caucho fluorado (A) comprende al menos uno seleccionado entre copolímeros de fluoruro de vinilideno/HFP, copolímeros de VdF/HFP/TFE, copolímeros de TFE/propileno, copolímeros de TFE/propileno/VdF, copolímeros de etileno/HFP, copolímeros de etileno/HFP/VdF, copolímeros de etileno/HFP/TFE, copolímeros de VdF/TFE/perfluoro(alquil vinil éter) y copolímeros de VdF/clorotrifluoroetileno.
40
7. Artículo moldeado de caucho fluorado según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el artículo moldeado de caucho fluorado es un material de obturación.
8. Artículo moldeado de caucho fluorado según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el artículo moldeado de caucho fluorado es un elemento deslizante.
45
9. Artículo moldeado de caucho fluorado según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el artículo moldeado de caucho fluorado es un elemento no adhesivo.
- 50 10. Artículo moldeado de caucho fluorado según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la superficie es repelente al agua y al aceite.

FIG.1

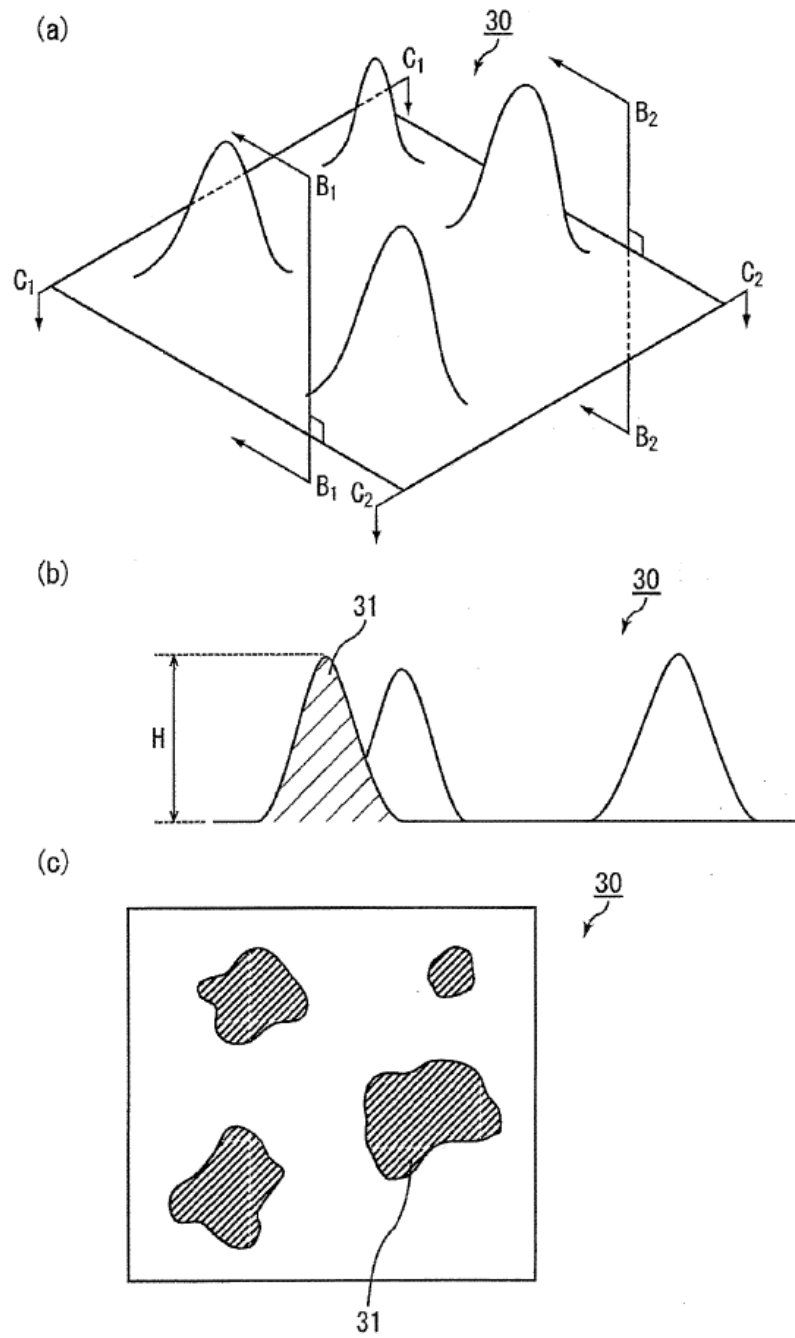


FIG.2

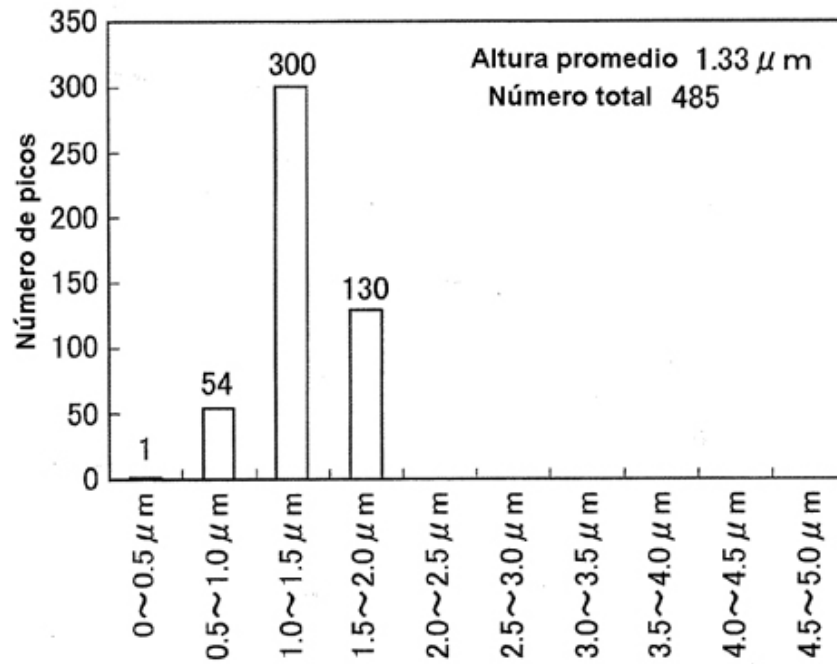


FIG.3

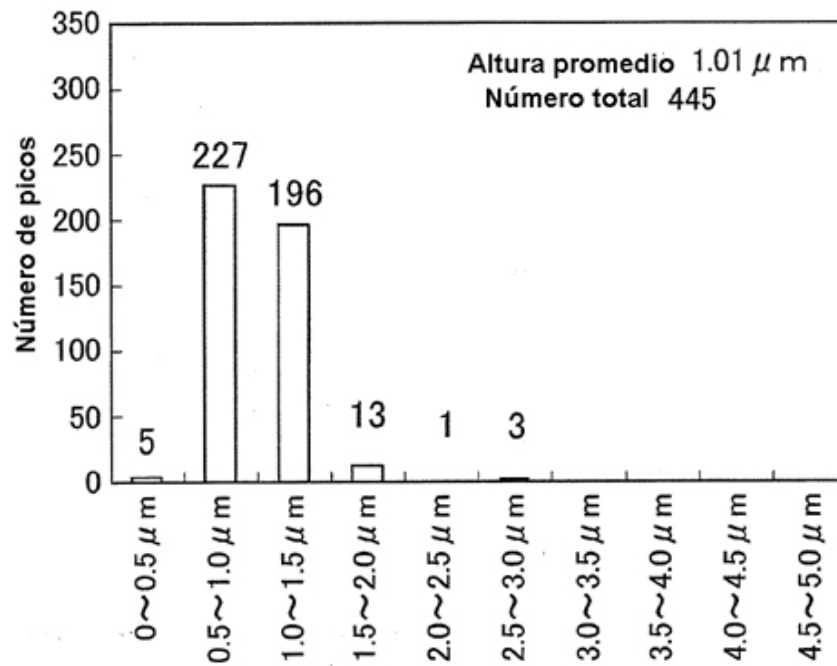


FIG.4

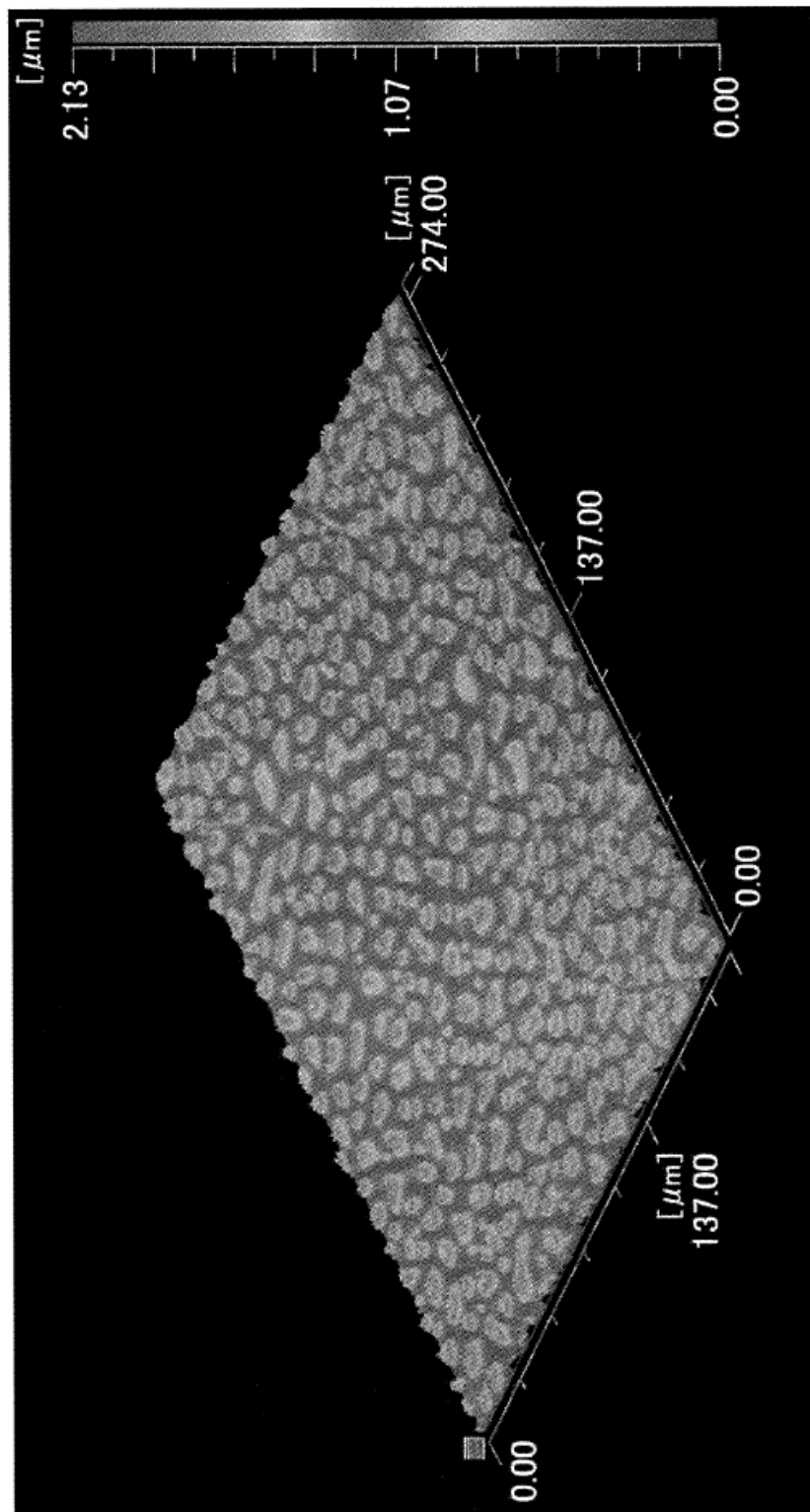


FIG.5

