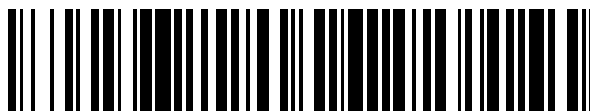


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 475**

51 Int. Cl.:

C09K 3/10 (2006.01)

D01F 9/127 (2006.01)

D06M 11/34 (2006.01)

F16J 15/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2009 PCT/JP2009/062619**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2010 WO10005084**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2009 E 09794528 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2311922**

54 Título: **Miembro de sellado para material de tubería que tiene excelente resistencia al cloro, método para producir un miembro de sellado para material de tubería que tiene excelente resistencia al cloro, miembro de sellado para material de tubería que tiene excelente resistencia al aceite, y material de tubería**

30 Prioridad:

11.07.2008 JP 2008181871

11.07.2008 JP 2008181872

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

11.05.2020

73 Titular/es:

NISSIN KOGYO CO., LTD. NISSIN KOGYO CO., LTD. (50.0%)

801 Kazawa, Tomi-city

Nagano 389-0514, JP y

KITZ CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

NOGUCHI, TORU;

UEKI, HIROYUKI y

ASANO, YUICHI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 759 475 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

Miembro de sellado para material de tubería que tiene excelente resistencia al cloro, método para producir un miembro de sellado para material de tubería que tiene excelente resistencia al cloro, miembro de sellado para material de tubería que tiene excelente resistencia al aceite, y material de tubería.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro, y un método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro.

Antecedentes de la técnica

- 10 Un componente de tubería, como una válvula que está dispuesta en una tubería de fluido (por ejemplo, agua, aceite o gas), y se usa para abrir y cerrar el paso de fluido normalmente está provista de un miembro de sellado formado de un material elástico (por ejemplo, caucho). Se requiere que dicho miembro de sellado tenga dureza, resistencia a la tracción, alargamiento, resistencia al desgarro, elasticidad a la compresión, resistencia a la abrasión, resistencia al aceite, resistencia química, resistencia al calor, capacidad de barrera contra gases y similares (véase, por ejemplo, la Patente Japonesa número 2932420). Por lo tanto, se ha utilizado un miembro de sellado de componente de tubería producido por la mezcla de negro de carbón con un caucho de etileno propileno (EPDM) que presenta una excelente resistencia mecánica, y vulcanizando y moldeando la mezcla.

- 20 Por ejemplo, el cloro (cloro residual libre) utilizado para esterilización, limpieza y decoloración permanece en el agua del grifo, baños públicos, piscinas, instalaciones de producción de alimentos y similares. Un miembro de sellado de componente de tubería de la técnica relacionada tiene una excelente resistencia mecánica. Sin embargo, la superficie del caucho del miembro de sellado puede oxidarse o clorarse debido al cloro residual libre, de modo que puede formarse una capa reticulada o una capa frágil. Dicha capa reticulada o una capa frágil puede agrietarse debido a las vibraciones causadas por una corriente de agua o similar, de modo que un componente negro y similares se separan y permanecen en el sistema de tuberías. Por lo tanto, se ha deseado una mejora en la resistencia al cloro para dicho miembro de sellado de componente de tubería. Para hacer frente a dicha demanda, se ha propuesto una lámina de caucho de válvula de mariposa (de aquí en adelante denominada "miembro de sellado") que no incluye negro de carbón como agente de refuerzo (véase, por ejemplo, la Patente Japonesa número 2872830). Sin embargo, dicho miembro de sellado de válvula de mariposa tiene un área de contacto de fluido grande en comparación con un miembro de sellado estacionario. Debido a que un fluido entra en contacto con el miembro de sellado a cierta velocidad, el efecto de un lubricante disminuye rápidamente. Además, debido a que el disco es presionado fuertemente contra el miembro de sellado durante la operación de deslizamiento, puede separarse un componente negro debido al deterioro causado por el cloro en el miembro de sellado.

- 35 Un caucho de etileno propileno se hincha debido al aceite no polar (por ejemplo, aceite mineral o gasolina) (es decir, tiene poca resistencia al aceite). Por lo tanto, se ha utilizado un miembro de sellado formado por un caucho de nitrilo (NBR) para un componente de tubería para el que se requiere resistencia al aceite. Por consiguiente, se ha deseado una mejora en la resistencia al aceite para un miembro de sellado de componente de tubería producido usando un caucho de etileno propileno.

También se ha propuesto un material compuesto producido mediante la dispersión uniforme de fibras de carbono y negro de carbón en un elastómero (véase, por ejemplo, el documento JP-A-2007-39649).

- 40 El documento JP-A-2007-062570 describe un cilindro maestro de presión hidráulica que tiene un miembro de sellado formado mediante la dispersión de nanofibras de carbono y negro de carbón en un caucho no reticulado, en el que las nanofibras de carbono pueden tratarse superficialmente mediante inyección de iones, grabado por pulverización iónica o tratamiento con plasma antes de la etapa de mezcla.

Resumen de la invención

45 Problema técnico

Un objeto de la invención es proporcionar un miembro de sellado de componente de tubería que tenga excelente resistencia al cloro, y un método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga excelente resistencia al cloro.

Solución al problema

- 50 La presente invención es definida en y por las reivindicaciones adjuntas.

Un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con la invención incluye un caucho de etileno propileno, nanofibras de carbono de superficie oxidada y negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros.

- Debido a que las nanofibras de carbono de superficie oxidada y el negro de carbón con un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros son relativamente estables al contacto con cloro, iones de cloro, ácido hipocloroso e iones de hipoclorito contenidos en una solución acuosa, el caucho de etileno propileno se deteriora solamente en pequeña medida en la interfaz con estos agentes de refuerzo, de modo que el miembro de sellado de componente de tubería de acuerdo con la invención presenta una excelente resistencia al cloro. Debido a que el miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con la invención está reforzado por las nanofibras de carbono y el negro de carbón, el miembro de sellado de componente de tubería presenta una excelente resistencia mecánica.
- En el miembro de sellado de componente de tubería anterior que tiene una excelente resistencia al cloro, las nanofibras de carbono tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm.
- En el miembro de sellado de componente de tubería anterior que tiene una excelente resistencia al cloro, las nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 a 230nm.
- El miembro de sellado de componente de tubería anterior que tiene una excelente resistencia al cloro puede incluir de 5 a 50 partes en masa de las nanofibras de carbono y de 10 a 120 partes en masa del negro de carbón en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno.
- Un método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro de acuerdo con la invención incluye una primera etapa que incluye oxidar las primeras nanofibras de carbono producidas por un método de crecimiento por vapor para obtener segundas nanofibras de carbono de superficie oxidada, y una segunda etapa que incluye mezclar negro de carbón con un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros y las segundas nanofibras de carbono en un caucho de etileno propileno, y dispersar el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno aplicando una fuerza de cizalladura.
- Debido a que las nanofibras de carbono de superficie oxidada y el negro de carbón que tienen un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros son relativamente estables al contacto con cloro, iones de cloro, ácido hipocloroso e iones de hipoclorito contenidos en una solución acuosa, el caucho de etileno propileno se deteriora solo en pequeña medida en la interfaz con estos agentes de refuerzo. Por lo tanto, se puede producir un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro mediante el método anterior. Además, debido a que el miembro de sellado de componente de tubería está reforzado por las nanofibras de carbono y el negro de carbón, el miembro de sellado de componente de tubería presenta una excelente resistencia mecánica.
- En el método anterior de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro, las nanofibras de carbono tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm.
- En el método anterior de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro, la primera etapa puede realizarse de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) sea mayor que la de las primeras nanofibras de carbono por 0,5 a 2,6% atm.
- En el método anterior de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro, la primera etapa se puede realizar de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) sea mayor que la de las primeras nanofibras de carbono por un 20 a un 120%.
- En el método anterior de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro, la primera etapa puede incluir calentar las primeras nanofibras de carbono a una temperatura de 600 a 800°C en una atmósfera que contiene oxígeno.
- En el método anterior de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro, la primera etapa puede incluir reducir la masa de las primeras nanofibras de carbono en un 2 a un 20% para obtener las segundas nanofibras de carbono.
- En el método anterior de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro, las primeras nanofibras de carbono pueden tener un diámetro promedio de 4 a 250 nm.
- En el método anterior de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tenga una excelente resistencia al cloro, la segunda etapa puede incluir mezclar 5 a 50 partes en masa de las segundas nanofibras de carbono y 10 a 120 partes en masa del negro de carbón con 100 partes en masa del caucho de etileno propileno.
- Un componente de tubería de acuerdo con la invención incluye el miembro de sellado anterior que tiene una excelente resistencia al cloro.

Un componente de tubería de acuerdo con la invención incluye un miembro de sellado que tiene una excelente resistencia al cloro, el miembro de sellado que incluye un caucho de etileno propileno, nanofibras de carbono de superficie oxidada y negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros.

- 5 Debido a que las nanofibras de carbono de superficie oxidada y el negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros son relativamente estables al contacto con el cloro, los iones de cloro, el ácido hipocloroso y los iones de hipoclorito contenidos en una solución acuosa, el caucho de etileno propileno se deteriora sólo en pequeña medida en la interfaz con estos agentes de refuerzo. Por lo tanto, el componente de tubería de acuerdo con la invención presenta excelente resistencia al cloro. Además, debido a que el miembro de sellado es reforzado por las nanofibras de carbono y el negro de carbón, el componente de tubería de acuerdo con la invención presenta excelente resistencia mecánica.

En el componente de tubería anterior, las nanofibras de carbono tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm.

En el componente de tubería anterior, las nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 a 230nm.

- 15 En el componente de tubería anterior, el miembro de sellado puede incluir de 5 a 50 partes en masa de las nanofibras de carbono y de 10 a 120 partes en masa del negro de carbón en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno.

- 20 Un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al aceite de acuerdo con la presente divulgación incluye un caucho de etileno propileno, de 5 a 70 partes en masa de nanofibras de carbono en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno, y de 0 a 120 partes en masa de negro de carbón en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno, siendo la cantidad total de nanofibras de carbono y el negro de carbón de 50 a 190 partes en masa en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno.

De acuerdo con el miembro de sellado de componente de tubería anterior que tiene una excelente resistencia al aceite, el hinchamiento del caucho de etileno propileno puede ser suprimido físicamente mediante las nanofibras de carbono dispersas en el caucho de etileno propileno.

- 25 En el miembro de sellado de componente de tubería anterior que tiene una excelente resistencia al aceite, las nanofibras de carbono pueden tener un diámetro promedio de 4 a 230 nm, y el negro de carbón puede tener un diámetro promedio de partícula de 10 nm a 10 micrómetros.

- 30 En el miembro de sellado de componente de tubería anterior que tiene una excelente resistencia al aceite, la cantidad de nanofibras de carbono puede ser de 15 a 65 partes en masa en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno.

Un componente de tubería de acuerdo con la presente divulgación incluye el miembro de sellado anterior que tiene una excelente resistencia al aceite.

- 35 Un componente de tubería de acuerdo con la presente divulgación incluye un miembro de sellado que tiene una excelente resistencia al aceite, el miembro de sellado que incluye un caucho de etileno propileno, de 5 a 70 partes en masa de nanofibras de carbono en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno, y de 0 a 120 partes en masa de negro de carbón en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno, y siendo la cantidad total de nanofibras de carbono y negro de carbón de 50 a 190 partes en masa en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno

- 40 De acuerdo con el componente de tubería anterior, debido a que el hinchamiento del miembro de sellado puede ser suprimido físicamente por las nanofibras de carbono dispersas en el caucho de etileno propileno, el componente de tubería puede ser utilizado para aplicaciones que requieran resistencia al aceite.

En el componente de tubería anterior, las nanofibras de carbono pueden tener un diámetro promedio de 4 a 230 nm, y el negro de carbón puede tener un diámetro promedio de partícula de 10 nm a 10 micrómetros.

- 45 En el componente de tubería anterior, la cantidad de nanofibras de carbono puede ser de 15 a 65 partes en masa, en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama que ilustra de manera esquemática una etapa de mezcla utilizando un mezclador interno.

La figura 2 es un diagrama que ilustra de manera esquemática una tercera etapa de mezcla (molienda hermética) de una composición de caucho utilizando una máquina de rodillo abierto.

- 50 La figura 3 es una vista transversal vertical que ilustra una configuración esquemática de una válvula de mariposa que es un modo de realización de un componente de tubería.

La figura 4 es una vista transversal tomada a lo largo de la línea X-X' en la figura 3 y que ilustra la operación de apertura/cierre de la válvula de mariposa que es un modo de realización de un componente de tubería.

La figura 5 es una vista ampliada esquemática que ilustra parte de la sección transversal de un miembro de sellado de componente de tubería.

- 5 La figura 6 es una vista ampliada esquemática que ilustra parte de la sección transversal de un miembro de sellado de un componente de tubería de una técnica relacionada.

La figura 7 es un gráfico que ilustra un cambio en masa de las segundas nanofibras de carbono con respecto a la temperatura medida por termogravimetría (TG).

- 10 La figura 8 ilustra fotografías de una solución acuosa de hipoclorito de sodio después de que las muestras de los ejemplos y los ejemplos comparativos se han sumergido durante 1004 horas.

La figura 9 es un diagrama esquemático que ilustra un probador de fricción.

Descripción de los modos de realización

Los modos de realización de la invención se describen en detalle a continuación.

- 15 Un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con un modo de realización de la invención, un método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con un modo de realización de la invención, y un componente de tubería de acuerdo con un modo de realización de la invención se describen a continuación.

- 20 Un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con un modo de realización de la invención incluye un caucho de etileno propileno, nanofibras de carbono de superficie oxidada y negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros, en donde las nanofibras de carbono tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm; en donde las nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 nm a 230 nm.

- 25 Un método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con un modo de realización de la invención incluye una primera etapa que incluye oxidar las primeras nanofibras de carbono producidas por un método de crecimiento por vapor para obtener segundas nanofibras de carbono de superficie oxidada, y una segunda etapa que incluye mezclar negro de carbón con un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros y las segundas nanofibras de carbono en un caucho de etileno propileno, y dispersar el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno mediante la aplicación de una fuerza de cizalladura, en donde las nanofibras de carbono tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm; en donde las segundas nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 nm a 230 nm.

- 30 Un componente de tubería de acuerdo con un modo de realización de la invención incluye un miembro de sellado que tiene una excelente resistencia al cloro que incluye un caucho de etileno propileno, nanofibras de carbono de superficie oxidada y negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros, en donde las nanofibras de carbono tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm; en donde las nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 nm a 230 nm.

(I) Nanofibras de carbono de superficie oxidada

- 40 Primeras nanofibras de carbono

Las primeras nanofibras de carbono utilizadas en la primera etapa del método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería, y las segundas nanofibras de carbono obtenidas por la primera etapa se describen a continuación.

- 45 Las primeras nanofibras de carbono se producen, por ejemplo, por un método de crecimiento por vapor. El método de crecimiento por vapor incluye gas pirolizante (por ejemplo, gas hidrocarbonado) en presencia de un catalizador metálico para producir las primeras nanofibras de carbono. Como método de crecimiento por vapor, se puede usar un método que introduce un compuesto orgánico (por ejemplo, benceno o tolueno) (es decir, materia prima) y un compuesto metálico de organotransición (por ejemplo, ferroceno o níqueloceno) (es decir, catalizador metálico) en un horno de reacción establecido a alta temperatura (por ejemplo, 400 a 1000°C) junto con un gas portador para producir las primeras nanofibras de carbono en un sustrato, un método que produce las primeras nanofibras de carbono en un estado flotante, un método que hace que las primeras nanofibras de carbono crezcan en la pared del horno de reacción o similares. Como alternativa, partículas que contienen metal soportadas sobre un soporte resistente al fuego (por ejemplo, alúmina o carbono) pueden hacerse entrar en contacto con un compuesto que

contiene carbono a una alta temperatura para obtener las primeras nanofibras de carbono que tienen un diámetro de 70 nm o menos. Las primeras nanofibras de carbono producidas por el método de crecimiento por vapor tienen preferiblemente un diámetro promedio de 4 a 250 nm. Las primeras nanofibras de carbono pueden denominarse nanofibras de carbono no tratadas ya que la superficie de las mismas no está oxidada. Es preferible mejorar la dispersabilidad de las primeras nanofibras de carbono oxidando la superficie de las primeras nanofibras de carbono.

Las primeras nanofibras de carbono producidas por el método de crecimiento por vapor pueden calentarse a una temperatura de 2000 a 3200°C en una atmósfera de gas inerte antes de oxidar las primeras nanofibras de carbono. La temperatura de calentamiento es más preferiblemente de 2500 a 3200°C, y especialmente preferiblemente de 2800 a 3200°C. Si la temperatura de calentamiento es de 2000°C o más, impurezas como productos amorfos depositados en la superficie de las primeras nanofibras de carbono durante el crecimiento por vapor y el catalizador metálico residual pueden separarse. Si la temperatura de calentamiento es de 2500°C o más, el esqueleto de las primeras nanofibras de carbono se grafitiza (cristaliza), de modo que disminuye el número de defectos de las primeras nanofibras de carbono. Como resultado, las primeras nanofibras de carbono presentan una resistencia mejorada. Si la temperatura de calentamiento es de 3200°C o menos, rara vez se rompe el esqueleto de grafito debido a la sublimación de grafito. Las primeras nanofibras de carbono grafitizadas presentan por tanto una excelente resistencia, conductividad térmica, conductividad eléctrica y similares como resultado de la grafitización.

Ejemplos de las primeras nanofibras de carbono incluyen un nanotubo de carbono y similares. El nanotubo de carbono tiene una estructura en la que se enrolla una capa de carbono hexagonal de grafito en una o más capas. También se puede usar un material de carbono que tenga una estructura parcial de nanotubos de carbono. El nanotubo de carbono también puede denominarse nanotubo de fibrillas de grafito o fibra de carbono crecida por vapor.

Segundas nanofibras de carbono

Las segundas nanofibras de carbono se obtienen oxidando (oxidando la superficie) las primeras nanofibras de carbono producidas por el método de crecimiento por vapor. El tratamiento de oxidación se describe más adelante en relación con el método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería. La concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono determinadas por la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es de 2,6 a 4,6% atm, preferiblemente de 3,0 a 4,0% atm, y más preferiblemente de 3,1 a 3,7% atm. Específicamente, debido a que las segundas nanofibras de carbono tienen una superficie moderadamente oxidada, se mejora la reactividad superficial de las segundas nanofibras de carbono con el caucho de etileno propileno, de modo que se puede mejorar la dispersabilidad de las segundas nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno. Las segundas nanofibras de carbono pueden tener una masa inferior a la de las primeras nanofibras de carbono por un 2 a un 20%. Las segundas nanofibras de carbono tienen preferiblemente una relación (D/G) de una intensidad D de pico de aproximadamente 1300 cm^{-1} a una intensidad G de pico de aproximadamente 1600 cm^{-1} medida por espectroscopía de dispersión Raman de 0,12 a 0,22. Las segundas nanofibras de carbono tienen preferiblemente un área de superficie específica por adsorción de nitrógeno de 34 a 58 m^2/g . Las segundas nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 a 230 nm, especialmente preferiblemente de 60 a 150 nm. Si el diámetro de las segundas nanofibras de carbono es de 4 nm o más, las segundas nanofibras de carbono presentan una dispersabilidad mejorada en el material de matriz. Si el diámetro de las segundas nanofibras de carbono es de 230 nm o menos, la planicidad de la superficie del material de matriz rara vez se ve afectada. Si el diámetro promedio de las segundas nanofibras de carbono es de 60 nm o más, se puede lograr una excelente dispersabilidad y planicidad superficial. Si el diámetro promedio de las segundas nanofibras de carbono es de 150 nm o menos, el número de nanofibras de carbono aumenta al agregar solo una pequeña cantidad de nanofibras de carbono, de modo que se puede mejorar el rendimiento del miembro de sellado de componente de tubería resultante. Esto hace posible utilizar solo una pequeña cantidad de costosas primeras nanofibras de carbono para obtener las segundas nanofibras de carbono. Las segundas nanofibras de carbono tienen preferiblemente una relación de aspecto de 50 a 200.

Debido a que la superficie de las segundas nanofibras de carbono se ha oxidado moderadamente, las segundas nanofibras de carbono presentan una reactividad superficial mejorada con otro material (por ejemplo, un material de matriz de un material compuesto), de modo que las nanofibras de carbono presentan una humectabilidad mejorada con el material de matriz. La rigidez y la flexibilidad del material compuesto pueden mejorarse utilizando nanofibras de carbono que presentan una humectabilidad mejorada. En concreto, la humectabilidad de las segundas nanofibras de carbono con el material de matriz se puede mejorar oxidando moderadamente la superficie de las primeras nanofibras de carbono grafitizadas con una reactividad relativamente baja, de modo que se pueda mejorar la dispersabilidad. Por lo tanto, se pueden obtener propiedades equivalentes agregando una pequeña cantidad de segundas nanofibras de carbono. Debido a que la superficie del negro de carbón que tiene un diámetro relativamente pequeño se activa por cloro, iones de cloro, ácido hipocloroso e iones de hipoclorito contenidos en una solución acuosa, un caucho de etileno propileno que entra en contacto con la superficie del negro de carbón se deteriora debido a la oxidación. Por otro lado, las segundas nanofibras de carbono de superficie oxidada tienen varios sitios donde los átomos de carbono presentes en la superficie de las mismas son sustituidos con un átomo de oxígeno, y los átomos de oxígeno presentes en la superficie de las mismas se unen a la molécula de caucho de etileno propileno (es decir, están en un estado relativamente estable). Se supone que la superficie de las segundas nanofibras de carbono rara vez se activa por cloro, iones de cloro, ácido hipocloroso e iones de hipoclorito por las

razones anteriores. Por lo tanto, un caucho de etileno propileno que incluya las segundas nanofibras de carbono presenta una excelente resistencia al cloro en comparación con un caucho de etileno propileno que incluye negro de carbón que tenga un diámetro pequeño.

La cantidad de las segundas nanofibras de carbono mezcladas en el caucho de etileno propileno puede ajustarse apropiadamente dependiendo del grado de refuerzo requerido para la aplicación del miembro de sellado de componente de tubería, y la cantidad de negro de carbón mezclado en el caucho de etileno propileno. Por ejemplo, las segundas nanofibras de carbono pueden usarse en una cantidad de 5 a 50 partes en masa en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno. Si la cantidad de las segundas nanofibras de carbono es de 5 partes en masa o más, el caucho de etileno propileno puede reforzarse aumentando la cantidad de negro de carbón. Si la cantidad de las segundas nanofibras de carbono es de 50 partes en masa o menos, se puede obtener una capacidad de procesamiento relativamente excelente.

(II) Negro de carbón

Como el negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros, el negro de carbón de diversos grados producido usando diversas materias primas puede usarse individualmente o en combinación. Las partículas primarias del negro de carbón tienen un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros, y preferiblemente de 50 a 150 nm. Un caucho de etileno propileno que incluye negro de carbón que tiene un tamaño de partícula relativamente grande presenta una excelente resistencia al cloro. Además, debido a que el sistema de caucho de etileno propileno puede dividirse aproximadamente, la cantidad de caucho de etileno propileno y la cantidad de las segundas nanofibras de carbono pueden reducirse (es decir, es económico). La superficie de negro de carbón que tiene un diámetro pequeño que se ha utilizado para un miembro de sellado de componente de tubería se activa fácilmente mediante cloro, iones de cloro, ácido hipocloroso e iones de hipoclorito contenidos en una solución acuosa. Cuando se mezcla negro de carbón que tiene un diámetro pequeño en un caucho de etileno propileno, se produce una reacción de oxidación en la interfaz entre el negro de carbón y el caucho de etileno propileno, de modo que el caucho de etileno propileno se deteriora. Por lo tanto, si el diámetro promedio de partícula de negro de carbón es inferior a 50 nm, la resistencia al cloro puede deteriorarse, aunque se obtiene un excelente efecto de refuerzo. Si el diámetro promedio de partícula de negro de carbón es superior a 10 micrómetros, puede deteriorarse un efecto de refuerzo. Por lo tanto, es preferible usar negro de carbón que tenga un diámetro promedio de partícula de 10 micrómetros o menos desde el punto de vista económico. Por ejemplo, se pueden usar negro de carbón SRF, negro de carbón MT, negro de carbón FT, negro Austin, negro de carbón GPF y similares.

La cantidad de negro de carbón mezclado en el caucho de etileno propileno puede ajustarse apropiadamente dependiendo del grado de refuerzo requerido para la aplicación del miembro de sellado de componente de tubería, y la cantidad de las segundas nanofibras de carbono mezcladas en el caucho de etileno propileno. Por ejemplo, el negro de carbón puede usarse en una cantidad de 10 a 120 partes en masa en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno. Si la cantidad de negro de carbón es de 10 partes en masa o más, el caucho de etileno propileno puede reforzarse y las cantidades de caucho de etileno propileno y las segundas nanofibras de carbono pueden reducirse. Si la cantidad de negro de carbón es de 120 partes en masa o menos, se puede implementar el procesamiento y la producción en masa.

(III) Caucho de etileno propileno

Es preferible usar un copolímero de etileno propileno dieno (EPDM) como el caucho de etileno propileno. Para obtener resistencia al calor, resistencia al frío y una capacidad de sellado requerida para el miembro de sellado de componente de tubería, el caucho de etileno propileno incluye preferiblemente un tercer componente como etilidenonorborno, y es preferiblemente un EPDM que tiene un contenido de etileno de un 45 a un 80%. El peso molecular promedio en peso del caucho de etileno propileno es preferiblemente 50.000 o más, más preferiblemente 70.000 o más, y especialmente preferiblemente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000. Si el peso molecular del caucho de etileno propileno está dentro del rango anterior, las moléculas de caucho de etileno propileno se enredan y enlazan, de modo que el caucho de etileno propileno entra fácilmente en el espacio entre las nanofibras de carbono agregadas. Por lo tanto, se mejora un efecto de separación de las nanofibras de carbono. Si el peso molecular del caucho de etileno propileno es inferior a 5000, las moléculas de caucho de etileno propileno pueden no estar suficientemente enredadas, de modo que un efecto de dispersión de las nanofibras de carbono puede ser pequeño incluso si se aplica una fuerza de cizalladura en una etapa descrita más adelante. Si el peso molecular del caucho de etileno propileno es más de 5.000.000, el caucho de etileno propileno puede ser demasiado duro, de modo que la capacidad de procesamiento del caucho de etileno propileno puede deteriorarse.

(IV) Método de producción del miembro de sellado de componente de tubería

El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería incluye la primera etapa y la segunda etapa.

Primera etapa

La primera etapa del método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería se describe a continuación. La primera etapa incluye oxidar las primeras nanofibras de carbono producidas por un método de crecimiento por vapor para obtener segundas nanofibras de carbono de superficie oxidada. Las primeras nanofibras de carbono pueden haber sido grafíticas como se describió anteriormente. La concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono obtenidas en la primera etapa, determinada por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), es de 2,6 a 4,6% atm, preferiblemente de 3,0 a 4,0% atm, y más preferiblemente de 3,1 a 3,7% atm. Las segundas nanofibras de carbono se oxidan preferiblemente de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono es mayor que la de las primeras nanofibras de carbono en un 0,2% atm o más. La primera etapa se puede realizar de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) sea mayor que la de las primeras nanofibras de carbono en un 0,5 a 2,6% atm. La concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es preferiblemente mayor que la de las primeras nanofibras de carbono en un 0,9 a 1,9% atm, y más preferiblemente de 1,0 a 1,6% atm. La primera etapa se puede realizar de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) sea mayor que la de las primeras nanofibras de carbono en un 20 a 120%. La concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es preferiblemente mayor que la de las primeras nanofibras de carbono en un 43 a 90%, y más preferiblemente de 48 a 76%. Específicamente, debido a que la superficie de las segundas nanofibras de carbono se ha oxidado moderadamente, se mejora la reactividad superficial de las segundas nanofibras de carbono con el caucho de etileno propileno, de modo que se puede mejorar la dispersabilidad de las nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno. La primera etapa puede incluir calentar las primeras nanofibras de carbono de 600 a 800°C en una atmósfera que contiene oxígeno. Por ejemplo, las primeras nanofibras de carbono se colocan en un horno que contiene aire y se calientan a una temperatura predeterminada dentro del rango de 600 a 800°C para obtener segundas nanofibras de carbono que tienen una superficie que se ha oxidado a una concentración de oxígeno deseada. El tiempo de tratamiento térmico de la primera etapa (es decir, el período de tiempo en el que las primeras nanofibras de carbono se mantienen en el horno a una temperatura predeterminada) puede ser, por ejemplo, de 10 a 180 minutos. La atmósfera que contiene oxígeno puede ser una atmósfera ambiental, una atmósfera de oxígeno o una atmósfera para la cual la concentración de oxígeno se ajusta adecuadamente. Es suficiente que la atmósfera tenga una concentración de oxígeno suficiente para que la superficie de las segundas nanofibras de carbono se oxide a la concentración de oxígeno deseada en la primera etapa. La temperatura de calentamiento puede ajustarse adecuadamente dentro del rango de 600 a 800°C para que se logre el tratamiento de oxidación deseado. Las primeras nanofibras de carbono pueden quemarse normalmente a unos 800°C y dañarse en gran medida. Por lo tanto, es deseable establecer cuidadosamente la temperatura de calentamiento y el tiempo de calentamiento mediante repetidos experimentos. Cabe señalar que la temperatura de calentamiento y el tiempo de calentamiento pueden ajustarse adecuadamente dependiendo de la concentración de oxígeno del horno utilizado para la primera etapa, el volumen interno del horno, la cantidad de primeras nanofibras de carbono sometidas al tratamiento de oxidación y similares. Las segundas nanofibras de carbono obtenidas mediante la primera etapa tienen preferiblemente una masa inferior a la de las primeras nanofibras de carbono, por ejemplo, en un 2 a un 20%. Si la reducción en masa está dentro del rango anterior, las segundas nanofibras de carbono se han oxidado moderadamente. Si las segundas nanofibras de carbono tienen una masa inferior a la de las primeras nanofibras de carbono en menos de un 2%, la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono es tan baja que no se puede obtener una mejora en la humectabilidad. Cuando la masa de las segundas nanofibras de carbono se ha reducido en comparación con las primeras nanofibras de carbono en más de un 20%, las segundas nanofibras de carbono presentan casi la misma humectabilidad que la de las segundas nanofibras de carbono que se han reducido en masa en un 20% o menos (es decir, las nanofibras de carbono se pierden innecesariamente). Además, puede ser poco económico con respecto al consumo de energía del tratamiento térmico. Específicamente, cuando la superficie de las primeras nanofibras de carbono se oxida, el carbono que forma la superficie de las primeras nanofibras de carbono se vaporiza como dióxido de carbono. Se considera que la longitud de la fibra de las nanofibras de carbono se reduce solo en pequeña medida cuando las segundas nanofibras de carbono no se reducen en masa en comparación con las primeras nanofibras de carbono en más de un 20%. La concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono puede analizarse mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). La concentración de oxígeno se analiza preferiblemente mediante XPS después de someter las segundas nanofibras de carbono, por ejemplo, a un tratamiento de mordentado con gas argón durante 0,5 a 1,0 minutos para que se separen las impurezas adheridas a la superficie de las segundas nanofibras de carbono (es decir, la superficie de las segundas nanofibras de carbono es expuesta). La concentración de gas argón empleada en el tratamiento de mordentado con gas argón es preferiblemente de 5×10^{-2} a 20×10^{-2} Pa, y la presión del gas argón (presión de calibración) es preferiblemente de 0,4 a 0,5 MPa. La concentración de oxígeno en la superficie se analiza preferiblemente mediante XPS después de unir una cinta de carbono (es decir, un adhesivo conductor) a una platina metálica de un aparato XPS, por ejemplo, esparciendo las segundas nanofibras de carbono sobre la cinta de carbono para que las segundas nanofibras de carbono se adhieran a la cinta de carbono y separando las segundas nanofibras de carbono que no se adhieran a la cinta de carbono. Específicamente, la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono es preferiblemente analizada por XPS mientras que permite que las segundas nanofibras de carbono estén en estado de polvo sin presionar las segundas nanofibras de carbono en la cinta de carbono para que tengan una forma de tipo bloque.

Las segundas nanofibras de carbono obtenidas por la primera etapa tienen preferiblemente una relación (D/G) de una intensidad D de pico de aproximadamente 1300 cm^{-1} a una intensidad G de pico de aproximadamente 1600 cm^{-1} medida por espectroscopía de dispersión Raman de 0,12 a 0,22. Las segundas nanofibras de carbono tienen una relación (D/G) de pico Raman mayor que la de las primeras nanofibras de carbono debido a un aumento en el número de defectos cristalinos de la superficie de las segundas nanofibras de carbono. Las segundas nanofibras de carbono se oxidan preferiblemente de modo que las segundas nanofibras de carbono tengan una relación (D/G) de pico Raman mayor que la de las primeras nanofibras de carbono por 0,02 o más. Las segundas nanofibras de carbono tienen preferiblemente un área de superficie específica por adsorción de nitrógeno de 34 a $58\text{ m}^2/\text{g}$. El área de superficie específica por adsorción de nitrógeno de las segundas nanofibras de carbono es mayor que la de las primeras nanofibras de carbono debido a la rugosidad de la superficie. Las segundas nanofibras de carbono se oxidan preferiblemente de modo que las segundas nanofibras de carbono tengan un área de superficie específica por adsorción de nitrógeno mayor que la de las primeras nanofibras de carbono por $9\text{ m}^2/\text{g}$ o más. El diámetro promedio de las primeras nanofibras de carbono usadas en la primera etapa es preferiblemente de 4 a 250 nm. El diámetro promedio de las segundas nanofibras de carbono obtenidas mediante la primera etapa puede ser de 4 a 230 nm. Las segundas nanofibras de carbono que tienen las propiedades anteriores presentan reactividad superficial mejorada y humectabilidad con el caucho de etileno propileno.

La cantidad de las segundas nanofibras de carbono mezcladas con el caucho de etileno propileno puede ajustarse dependiendo de la aplicación. Debido a que se ha mejorado la humectabilidad de las segundas nanofibras de carbono con el caucho de etileno propileno, la cantidad de las segundas nanofibras de carbono se puede reducir cuando se produce un miembro de sellado de componente de tubería que tiene, por ejemplo, una rigidez determinada (es decir, es económico).

Segunda etapa

La segunda etapa del método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería incluye mezclar negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros y las segundas nanofibras de carbono obtenidas mediante la primera etapa en un caucho de etileno propileno, y dispersar el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno aplicando una fuerza de cizalladura.

En la segunda etapa, el caucho de etileno propileno y las segundas nanofibras de carbono pueden suministrarse a un mezclador como rodillos abiertos, una extrusora de tornillo simple o doble, un mezclador Banbury o una amasadora, y mezclarse. El relleno (por ejemplo, negro de carbón) distinto a las segundas nanofibras de carbono se suministra preferiblemente al mezclador antes de suministrar las segundas nanofibras de carbono. La etapa de mezclar el caucho de etileno propileno, el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono puede incluir una primera etapa de mezcla de mezclar el caucho de etileno propileno, el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono a una primera temperatura, una segunda etapa de mezcla de mezclar la mezcla obtenida mediante la primera etapa de mezcla a una segunda temperatura, y una tercera etapa de mezcla de molienda hermética de la mezcla obtenida mediante la segunda etapa de mezcla. Un ejemplo en el que se usa un método de mezcla interna en la primera etapa de mezcla y la segunda etapa de mezcla, y un método de rodillo abierto en la tercera etapa de mezcla, se describe en detalle a continuación con referencia a las figuras 1 y 2.

La figura 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una etapa de mezcla usando un mezclador 11 interno que incluye dos rotores. La figura 2 es un diagrama que ilustra esquemáticamente la tercera etapa de mezcla (molienda hermética) del miembro de sellado de componente de tubería usando una máquina de rodillo abierto.

En la figura 1, el mezclador 11 interno incluye un primer rotor 12 y un segundo rotor 14.

Etapas de mezcla

Se suministra un caucho 200 de etileno propileno a través de un puerto 16 de suministro de material del mezclador 11 interno, y el primer rotor 12 y el segundo rotor 14 se hacen girar. Después de la adición de cantidades predeterminadas de negro 212 de carbón y segundas nanofibras 220 de carbono a una cámara 18, el caucho 200 de etileno propileno, el negro 212 de carbón y las segundas nanofibras 220 de carbono se mezclan girando el primer rotor 12 y el segundo rotor 14.

Primera etapa de mezcla

En la primera etapa de mezcla, la mezcla obtenida mediante la etapa de mezcla se mezcla de manera adicional aplicando una alta fuerza de cizalladura a la mezcla al hacer girar el primer rotor 12 y el segundo rotor 14 a una relación de velocidad predeterminada. En la primera etapa de mezcla, el caucho de etileno propileno y las segundas nanofibras de carbono se mezclan a la primera temperatura que es más baja que la temperatura de la segunda etapa de mezcla en 50 a 100°C para obtener una fuerza de cizalladura lo más alta posible. La primera temperatura es preferiblemente de 0 a 50°C , y más preferiblemente de 5 a 30°C . La primera temperatura puede establecerse ajustando la temperatura de la cámara 18 o la temperatura del primer rotor 12 y el segundo rotor 14. La relación de velocidad y la temperatura pueden controlarse mientras se mide la temperatura de la mezcla. Cuando se realiza la primera etapa de mezcla usando el mezclador 11 interno, el mezclador 11 interno puede establecerse a la primera temperatura previamente.

Cuando se usa un caucho de copolímero de etileno propileno dieno no polar (EPDM) como el caucho 200 de etileno propileno, las segundas nanofibras 220 de carbono se dispersan en todo el caucho 200 de etileno propileno mediante la primera etapa de mezcla, aunque queden agregados.

Segunda etapa de mezcla

- 5 En la segunda etapa de mezcla, la mezcla obtenida mediante la primera etapa de mezcla se suministra a otro mezclador interno. La segunda etapa de mezcla se realiza a la segunda temperatura que es más alta que la primera temperatura en 50 a 100°C para producir radicales mediante el corte de las moléculas de caucho de etileno propileno. La temperatura del mezclador interno usado en la segunda etapa de mezcla se incrementa a la segunda temperatura usando un calentador provisto en el rotor o un calentador provisto en la cámara, de modo que la
- 10 segunda etapa de mezcla se puede realizar a la segunda temperatura más alta que la primera temperatura. La segunda temperatura puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del tipo de caucho de etileno propileno, pero preferiblemente es de 50 a 150°C. Las moléculas de caucho de etileno propileno se cortan y producen radicales al realizar la segunda etapa de mezcla, de modo que las nanofibras de carbono se unen fácilmente a los radicales de las moléculas de caucho de etileno propileno.

15 Tercera etapa de mezcla

- Una mezcla 36 obtenida mediante la segunda etapa de mezcla se suministra a los rodillos 30 abiertos establecidos a la primera temperatura, y la tercera etapa de mezcla (etapa de molienda hermética) se realiza de 1 a 10 veces para laminar la mezcla 36 (véase la figura 2). La distancia d (línea de contacto) entre un primer rodillo 32 y un segundo rodillo 34 se establece en 0 a 0,5 mm (por ejemplo, 0,3 mm) de modo que se obtiene una fuerza de cizalladura
- 20 mayor a la de la primera y segunda etapas de mezcla. Los rodillos se ajustan a una tercera temperatura de 0 a 50°C, y preferiblemente de 5 a 30°C de la misma manera que en la primera etapa de mezcla. Cuando la velocidad superficial del primer rodillo 32 se denomina como V_1 , y la velocidad superficial del segundo rodillo 34 se denomina V_2 , la relación de velocidad superficial (V_1/V_2) del primer rodillo 32 al segundo rodillo 34 durante la molienda hermética es preferiblemente de 1,05 a 3,00, y más preferiblemente de 1,05 a 1,2. Se puede aplicar una fuerza de cizalladura deseada utilizando dicha relación de velocidad superficial. La mezcla 36 molida herméticamente se lamina (enrollada) usando los rodillos. La tercera etapa de mezcla dispersa más uniformemente las segundas nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno. La tercera etapa de mezcla es efectiva cuando se requiere una dispersabilidad más uniforme. La tercera etapa de mezcla (etapa de molienda hermética) hace que el caucho de etileno propileno que ha producido radicales separe las segundas nanofibras de carbono una por una, de modo que
- 30 las segundas nanofibras de carbono puedan dispersarse aún más. Se puede agregar un agente vulcanizante (agente de reticulación) y dispersarse uniformemente en la tercera etapa de mezcla.

- Las segundas nanofibras de carbono se pueden dispersar en todo el caucho de etileno propileno debido a una alta fuerza de cizalladura al realizar la primera etapa de mezcla a la primera temperatura, y los agregados de las segundas nanofibras de carbono se pueden desenredar debido a los radicales producidos por las moléculas de caucho de etileno propileno al realizar la segunda etapa de mezcla a la segunda temperatura y al realizar la tercera
- 35 etapa de mezcla a la primera temperatura. De acuerdo con este modo de realización, cuando la mezcla es extruida a través del espacio estrecho entre los rodillos en la tercera etapa de mezcla, la mezcla se deforma para tener un espesor mayor que la distancia del rodillo como resultado de la fuerza de restauración del caucho de etileno propileno debido a su elasticidad. Se considera que la deformación anterior hace que la mezcla a la que se aplica una fuerza de cizalladura elevada fluya de manera complicada, de modo que las segundas nanofibras de carbono se dispersan en el caucho de etileno propileno. Las segundas nanofibras de carbono que se han dispersado en el caucho de etileno propileno no se agregan nuevamente debido a la interacción química con el caucho de etileno propileno, de modo que se puede obtener una excelente estabilidad de dispersión. Por lo tanto, incluso cuando se usa un caucho de etileno propileno no polar (por ejemplo, EPDM), es posible producir un miembro de sellado de
- 40 componente de tubería en el que las segundas nanofibras de carbono se dispersan en todo el miembro de sellado de componente de tubería sin acumularse. Además, debido a que la superficie de las segundas nanofibras de carbono se ha oxidado moderadamente, las segundas nanofibras de carbono han mejorado la humectabilidad con el caucho de etileno propileno.

- En las etapas de mezcla primera y segunda en las que las segundas nanofibras de carbono se dispersan en el caucho de etileno propileno debido a una fuerza de cizalladura, es preferible usar un mezclador interno desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento. Cabe señalar que también se puede usar otro mezclador (por ejemplo, rodillos abiertos). Como mezclador interno, se puede usar un mezclador tangencial o por mallas como un mezclador Banbury, una amasadora o un Brabender. Las etapas de mezcla primera, segunda y tercera también se
- 55 pueden realizar usando un método de amasado por extrusión de tornillo múltiple (por ejemplo, extrusora de doble tornillo) en lugar del método de mezcla interno y el método de rodillo abierto. Los mezcladores pueden usarse adecuadamente en combinación dependiendo del volumen de producción y similares. Es especialmente preferible usar el método de rodillo abierto en la tercera etapa de mezcla, ya que la temperatura real de la mezcla se puede medir y controlar además de la temperatura del rodillo.

- Se agrega un agente vulcanizante a la mezcla que se ha molido herméticamente y laminado, o añadido a la mezcla
- 60 en una etapa de mezcla aleatoria. Luego la mezcla se moldea en la forma de un miembro de sellado requerido para

un componente de tubería usando un método de moldeo de caucho (por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por transferencia, moldeo por presión, moldeo por extrusión o calandrado), y se calienta/cura mediante un método de curado de molde o similar para obtener un miembro de sellado de componente de tubería.

En el método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería de acuerdo con este modo de realización, un ingrediente de mezcla normalmente utilizado al procesar un caucho de etileno propileno se puede añadir al caucho de etileno propileno. Se puede usar un ingrediente de mezcla conocido. Ejemplos de ingrediente de mezcla incluyen un agente de reticulación, un agente de vulcanización, un acelerador de vulcanización, un retardador de vulcanización, un suavizante, un plastificante, un agente de curado, un agente de refuerzo, un relleno, un preventivo de envejecimiento, un colorante y similares. Estos ingredientes de mezcla se pueden añadir al caucho de etileno propileno, por ejemplo, antes o después de suministrar las segundas nanofibras de carbono a los rodillos abiertos.

(V) Miembro de sellado de componente de tubería

El miembro de sellado de componente de tubería se describe a continuación con referencia a las figuras 3 y 4.

La figura 3 es una vista en sección transversal vertical que ilustra una configuración esquemática de una válvula de mariposa que es un modo de realización del componente de tubería. La figura 4 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de una línea X-X' en la figura 3 y que ilustra la operación de apertura/cierre de la válvula de mariposa que es un modo de realización del componente de tubería.

El miembro de sellado de componente de tubería se puede usar para un componente de tubería como una tubería de fluido o una válvula que abre y cierra un paso de fluido. A continuación, se describe una configuración esquemática del miembro de sellado de componente de tubería usando una válvula 20 de mariposa ilustrada en las figuras 3 y 4 que es un modo de realización de un componente de tubería. La válvula 20 de mariposa tiene una configuración en la que un miembro 22 de sellado circular (puede denominarse un anillo de lámina, caucho de lámina, revestimiento de caucho o lámina de caucho) producido mediante el método descrito en (IV) se proporciona en la superficie circunferencial interna de un cuerpo 21 cilíndrico que está formado de un material rígido (por ejemplo, metal), y un disco 24 está dispuesto dentro del miembro 22 de sellado. Los vástagos 23 en columna se proporcionan a lo largo de la línea central del disco 24 para sobresalir del disco 24 en la dirección vertical. Los vástagos 23 están dispuestos de forma giratoria a través del cuerpo 21 y el miembro 22 de sellado. Una superficie 24a circunferencial externa del disco 24 es presionada contra una superficie 22a de sellado (superficie circunferencial interna) del miembro 22 de sellado haciendo girar el disco 24, de modo que la válvula se cierra. Por lo tanto, un paso 28 de fluido dentro de la válvula puede abrirse y cerrarse girando el disco 24 alrededor del eje vertical de los vástagos 23. De acuerdo con la válvula 20 de mariposa que tiene la estructura anterior, el miembro 22 de sellado tiene un área de contacto de fluido grande, y el efecto de un lubricante es reducido fácilmente en poco tiempo. Además, el disco 24 es presionado fuertemente contra el miembro 22 de sellado durante la operación de deslizamiento. Por lo tanto, tiende a ocurrir la separación de un componente negro debido al deterioro del miembro 22 de sellado causado por el cloro. Sin embargo, la separación de un componente negro puede reducirse utilizando el miembro 22 de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro.

Cabe señalar que el término "componente de tubería" se refiere a una válvula como una válvula de compuerta, una válvula esférica, una válvula de aguja, una válvula de retención, una válvula de bola, una llave de paso, una válvula de mariposa, una válvula de diafragma, una válvula de seguridad, una válvula de escape, una válvula reductora, una válvula de control, un purgador de vapor, una válvula solenoide, una válvula de purga de aire y un grifo de agua, y una junta como una junta atornillada, una junta de soldadura, una junta fundida, junta de unión, un acoplamiento de fluido de conexión rápida, una junta de agarre, una junta de apriete, una junta de expansión, una junta de abrazadera, una junta de un toque, una junta deslizante, una junta de compresión, una junta de expansión, una junta de rosca enrollada, una junta de inserción, una junta de acoplamiento, una junta de carcasa y una junta flexible.

El miembro de sellado de componente de tubería incluye un caucho de etileno propileno, segundas nanofibras de carbono de superficie oxidada y negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros, y presenta una excelente resistencia al cloro. El miembro de sellado de componente de tubería incluye un caucho de etileno propileno y nanofibras de carbono que tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm. Las segundas nanofibras de carbono se dispersan uniformemente en el caucho de etileno propileno. Debido a que las segundas nanofibras de carbono se han oxidado, las segundas nanofibras de carbono presentan una humectabilidad mejorada con el caucho de etileno propileno, de modo que el miembro de sellado de componente de tubería presenta una rigidez y flexibilidad mejoradas. En concreto, debido a que las nanofibras de carbono de superficie oxidada y el negro de carbón con un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros son relativamente estables al contacto con cloro, iones de cloro, ácido hipocloroso e iones de hipoclorito, el miembro de sellado de componente de tubería presenta excelente resistencia al cloro. Es preferible que el miembro de sellado de componente de tubería incluya de 5 a 50 partes en masa de las nanofibras de carbono y de 10 a 120 partes en masa del negro de carbón en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, desde el punto de vista del refuerzo, capacidad de procesamiento y eficiencia económica.

A continuación, se describen un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al aceite de acuerdo con un modo de realización de la invención, un método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al aceite de acuerdo con un modo de realización de la invención, y un componente de tubería de acuerdo con un modo de realización de la invención.

- 5 Un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al aceite de acuerdo con un modo de realización de la invención incluye un caucho de etileno propileno, 5 a 70 partes en masa de nanofibras de carbono en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, y 0 a 120 partes en masa de negro de carbón en base a 100 partes en masa de caucho de etileno propileno, siendo la cantidad total de nanofibras de carbono y el negro de carbón de 50 a 190 partes en masa.
- 10 Un componente de tubería de acuerdo con un modo de realización de la invención incluye un miembro de sellado que tiene una excelente resistencia al aceite, el miembro de sellado que incluye un caucho de etileno propileno, de 5 a 70 partes en masa de nanofibras de carbono en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, y de 0 a 120 partes en masa de negro de carbón en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, siendo la cantidad total de nanofibras de carbono y el negro de carbono de 50 a 190 partes en masa.
- 15 (VI) Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono se producen, por ejemplo, por un método de crecimiento por vapor. El método de crecimiento por vapor piroliza gas (por ejemplo, gas hidrocarbonado) en presencia de un catalizador metálico para producir nanofibras de carbono. Como método de crecimiento por vapor, se puede usar un método que introduce un compuesto orgánico (por ejemplo, benceno o tolueno) (es decir, materia prima) y un compuesto metálico de organotransición (por ejemplo, ferroceno o niqueloceno) (es decir, catalizador metálico) en un horno de reacción establecido a alta temperatura (por ejemplo, 400 a 1000°C) junto con un gas portador para producir nanofibras de carbono en un sustrato, un método que produce nanofibras de carbono en estado flotante, un método que hace que las nanofibras de carbono crezcan en la pared del horno de reacción, o similares. Como alternativa, partículas que contienen metal soportadas sobre un soporte resistente al fuego (por ejemplo, alúmina o carbono) pueden hacerse entrar en contacto con un compuesto que contiene carbono a una alta temperatura para obtener nanofibras de carbono que tengan un diámetro promedio de 70 nm o menos. Las nanofibras de carbono producidas por el método de crecimiento por vapor tienen preferiblemente un diámetro promedio de 4 a 250 nm.

Las nanofibras de carbono producidas por el método de crecimiento por vapor pueden calentarse a una temperatura de 2000 a 3200°C en una atmósfera de gas inerte. La temperatura de calentamiento es más preferiblemente de 2500 a 3200°C, y especialmente preferiblemente de 2800 a 3200°C. Si la temperatura de calentamiento es de 2000°C o más, las impurezas como los productos amorfos depositados en la superficie de las nanofibras de carbono durante el crecimiento por vapor y el catalizador metálico restante pueden separarse. Si la temperatura de calentamiento es de 2500°C o más, el esqueleto de las nanofibras de carbono se grafitiza (cristaliza) de modo que se reducen los defectos de las nanofibras de carbono, con lo que se mejora la resistencia de las nanofibras de carbono. Si la temperatura de calentamiento es de 3200°C o menos, la rotura del esqueleto de grafito debido a la sublimación de grafito ocurre solo en pequeña medida.

Ejemplos de las nanofibras de carbono incluyen un nanotubo de carbono y similares. El nanotubo de carbono tiene una estructura en la que se enrolla una capa de carbono hexagonal de grafito en una o más capas. También se puede usar un material de carbono que tenga una estructura parcial de nanotubos de carbono. El nanotubo de carbono también puede denominarse nanotubo de fibrillas de grafito o fibra de carbono crecida por vapor.

Las nanofibras de carbono pueden someterse a un tratamiento de la superficie antes de mezclarse con el caucho de etileno propileno. Por ejemplo, las nanofibras de carbono producidas mediante un método de crecimiento por vapor pueden ser de superficie oxidada. Las nanofibras de carbono que se han grafitizado pueden ser de superficie oxidada. El tratamiento de oxidación de la superficie se puede realizar de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las nanofibras de carbono no tratadas medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) sea mayor que la de las nanofibras de carbono tratadas en un 0,5 a un 2,6% atm. El tratamiento de oxidación de la superficie se puede realizar de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las nanofibras de carbono no tratadas medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) sea mayor que la de las nanofibras de carbono tratadas en un 20 a un 120%. Las nanofibras de carbono obtenidas mediante el tratamiento de oxidación de la superficie pueden tener una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm. Como tratamiento de oxidación de la superficie, las nanofibras de carbono pueden calentarse a una temperatura de 600 a 800°C en una atmósfera que contiene oxígeno. Por ejemplo, las nanofibras de carbono pueden colocarse en un horno que contenga aire y calentarse a una temperatura predeterminada dentro del rango de 600 a 800°C para obtener nanofibras de carbono que tengan una superficie que se ha oxidado a la concentración de oxígeno deseada.

Por ejemplo, las nanofibras de carbono producidas por el método de crecimiento por vapor pueden calentarse a una temperatura que está en el rango de 1100 a 1600°C y es más alta que la temperatura de reacción del método de crecimiento por vapor sin grafitizar las nanofibras de carbono. Debido a que las nanofibras de carbono que se han calentado como se describe anteriormente adecuadamente tienen áreas no cristalinas en la superficie, las

nanofibras de carbono presentan una excelente humectabilidad con el caucho de etileno propileno. Además, debido a que el número de defectos es relativamente pequeño, las nanofibras de carbono presentan suficiente resistencia.

(VII) Negro de carbón

Debido a que el negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 10 nm a 10 micrómetros, el negro de carbón de diversos grados producido usando diversas materias primas puede usarse individualmente o en combinación. Es preferible que las partículas primarias del negro de carbón tengan un diámetro promedio de partícula de 10 a 150 nm. Debido a que el sistema de caucho de etileno propileno puede dividirse mediante el negro de carbón, la cantidad de caucho de etileno propileno y la cantidad de nanofibras de carbono pueden reducirse (es decir, es económico).

(VIII) Caucho de etileno propileno

Es preferible usar un copolímero de etileno propileno dieno (EPDM) como el caucho de etileno propileno. Para obtener resistencia al calor, resistencia al frío y una capacidad de sellado requerida para el miembro de sellado de componente de tubería, el caucho de etileno propileno incluye preferiblemente un tercer componente como etilidenonorboreneno, y es preferiblemente un EPDM que tiene un contenido de etileno de un 45 a un 80%. El peso molecular promedio en peso del caucho de etileno propileno es preferiblemente 50.000 o más, más preferiblemente 70.000 o más, y especialmente preferiblemente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000. Si el peso molecular del caucho de etileno propileno está dentro del rango anterior, las moléculas de caucho de etileno propileno se enredan y enlazan, de modo que el caucho de etileno propileno entra fácilmente en el espacio entre las nanofibras de carbono agregadas. Por lo tanto, se mejora un efecto de separación de las nanofibras de carbono. Si el peso molecular del caucho de etileno propileno es inferior a 5000, las moléculas de caucho de etileno propileno pueden no estar suficientemente enredadas, de modo que un efecto de dispersión de las nanofibras de carbono puede ser pequeño incluso si se aplica una fuerza de cizalladura en una etapa descrita más adelante. Si el peso molecular del caucho de etileno propileno es más de 5.000.000, el caucho de etileno propileno puede ser demasiado duro, de modo que la capacidad de procesamiento del caucho de etileno propileno puede deteriorarse.

(IX) Método de producción del miembro de sellado de componente de tubería

El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería incluye mezclar negro de carbón y nanofibras de carbono en un caucho de etileno propileno, y dispersar el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno aplicando una fuerza de cizalladura.

El caucho de etileno propileno y las nanofibras de carbono pueden suministrarse a un mezclador como rodillos abiertos, una extrusora de tornillo simple o doble, un mezclador Banbury o una amasadora, y mezclarse. El relleno (por ejemplo, negro de carbón) distinto a las nanofibras de carbono se suministra preferiblemente al mezclador antes de suministrar las nanofibras de carbono. La etapa de mezclar el caucho de etileno propileno, el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono puede realizarse de la misma manera que la segunda etapa descrita en (IV), y puede incluir una primera etapa de mezcla de mezclar el caucho de etileno propileno, el negro de carbón y las nanofibras de carbono a una primera temperatura, una segunda etapa de mezcla para mezclar la mezcla obtenida mediante la primera etapa de mezclar a una segunda temperatura, y una tercera etapa de mezcla de molienda hermética de la mezcla obtenida mediante la segunda etapa de mezcla. En este modo de realización, el número de referencia 220 en la figura 1 indica nanofibras de carbono. El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería es el mismo que el método descrito en (IV) (véase las figuras 1 y 2). Por lo tanto, se omite la descripción del mismo.

(X) Miembro de sellado de componente de tubería y válvula de mariposa

El miembro de sellado de componente de tubería de acuerdo con un modo de realización de la invención puede aplicarse al miembro de sellado de componente de tubería y la válvula de mariposa ilustrados en las figuras 3 y 4 (refiérase a (V)). Por lo tanto, se omite la descripción del mismo.

El componente de tubería de acuerdo con un modo de realización de la invención puede ser cualquiera de los componentes de tubería descritos en (V).

El miembro de sellado de componente de tubería obtenido en (IX) incluye un caucho de etileno propileno, de 5 a 70 partes en masa de nanofibras de carbono en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, y de 0 a 120 partes en masa de negro de carbón en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, siendo la cantidad total de nanofibras de carbono y el negro de carbón de 50 a 190 partes en masa. La resistencia al aceite del miembro de sellado de componente de tubería se describe a continuación con referencia a las figuras 5 y 6. La figura 5 es una vista esquemática ampliada que ilustra parte de la sección transversal del miembro de sellado de componente de tubería. La figura 6 es una vista esquemática ampliada que ilustra parte de la sección transversal de un miembro de sellado de componente de tubería de una técnica relacionada.

Como se ilustra en la figura 6, el miembro de sellado de componente de tubería de la técnica relacionada está reforzado mediante negro 58 de carbón. Por lo tanto, el aceite entra en un caucho 50 de etileno propileno (véase

flecha 56), de modo que se produce hinchamiento. En el miembro de sellado de componente de tubería de acuerdo con un modo de realización de la invención ilustrado en la figura 5, las nanofibras 52 de carbono dispersadas en un caucho 50 de etileno propileno y una fase 54 de interfaz de caucho unida formada alrededor de las nanofibras 52 de carbono forman una red, de modo que se impide la entrada del aceite (véase flecha 56). Además, debido a que el movimiento del caucho 50 de etileno propileno está limitado debido a la red formada por las nanofibras 52 de carbono y la fase 54 de interfaz, el hinchamiento del caucho 50 de etileno propileno debido a la entrada del aceite puede suprimirse físicamente. En la figura 5, el negro de carbón se omite por conveniencia de la ilustración.

Debido a que el miembro de sellado de componente de tubería está reforzado por las nanofibras de carbono, el miembro de sellado de componente de tubería tiene una resistencia física básica requerida para el miembro de sellado de componente de tubería. Además, el coeficiente de fricción puede reducirse. Se considera que esto se debe a que varias áreas de alto módulo formadas por las nanofibras de carbono y la fase de interfaz están dispersas en la superficie del miembro de sellado y sobresalen de la superficie del miembro de sellado para formar elevaciones y depresiones. Por ejemplo, cuando se aplica el miembro de sellado de componente de tubería que tiene un pequeño coeficiente de fricción a la válvula 20 de mariposa en la que casi toda la superficie 24a circunferencial externa del disco 24 entra en contacto con la superficie 22a circunferencial interna del miembro 22 de sellado, se puede reducir el par de rotación del disco 24, de modo que se puede ahorrar energía. Además, debido a que el desgaste del miembro de sellado de componente de tubería se puede reducir mediante la reducción del coeficiente de fricción de la superficie del miembro de sellado de componente de tubería, se espera que la vida útil del miembro de sellado de componente de tubería aumente.

Las cantidades de las nanofibras de carbono y el negro de carbón mezcladas en el caucho de etileno propileno pueden ajustarse adecuadamente dependiendo del grado de refuerzo requerido para la aplicación del miembro de sellado de componente de tubería y la cantidad de un relleno adicional. Por ejemplo, se puede aumentar la resistencia al aceite y se puede reducir el coeficiente de fricción aumentando la cantidad de nanofibras de carbono. Sin embargo, debido a que las nanofibras de carbono son caras, es preferible usar negro de carbón junto con las nanofibras de carbono desde el punto de vista de la eficiencia económica. El miembro de sellado de componente de tubería incluye de 5 a 70 partes en masa de las nanofibras de carbono en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, y de 0 a 120 partes en masa del negro de carbón en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno, la cantidad total de las nanofibras de carbono y el negro de carbono es de 50 a 190 partes en masa. La cantidad de nanofibras de carbono es preferiblemente de 15 a 65 partes en masa. Si la cantidad de nanofibras de carbono es de 5 partes en masa o más, puede reforzarse el caucho de etileno propileno aumentando la cantidad de negro de carbón mientras se logra resistencia al aceite y un pequeño coeficiente de fricción. Si la cantidad de nanofibras de carbono es de 70 partes en masa o menos, se puede obtener una dureza moderada reduciendo la cantidad de negro de carbón. Además, se facilita el procesamiento.

Ejemplos

La invención se describe de manera adicional a continuación por medio de ejemplos. Cabe señalar que la invención no se limita a los siguientes ejemplos.

La resistencia al cloro se evaluó usando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 5 Comparativos.

(1) Oxidación superficial de nanofibras de carbono

(1-1) Se instaló una boquilla de pulverización en la parte superior de un horno de calentamiento vertical (diámetro interno: 17,0 cm, longitud: 150 cm). La temperatura de la pared interna (temperatura de reacción) del horno de calentamiento se aumentó y se mantuvo a 1000°C. Se suministró una materia prima líquida (es decir, benceno que contenía 4% en peso de ferroceno) (20 g/min) desde la boquilla de pulverización junto con gas hidrógeno (100 l/min) de modo que la materia prima se roció directamente sobre la pared del horno. La boquilla de pulverización tenía una forma cónica (forma de trompeta o forma de paraguas). El ángulo del vértice de la boquilla era de 60°. El ferroceno se pirolizó bajo las condiciones anteriores para producir partículas de hierro. Las partículas de hierro sirvieron como semillas para que las nanofibras de carbono se produjeran y crecieran a partir del carbono producido por la pirólisis de benceno. Las nanofibras de carbono se produjeron de manera continua por este método durante una hora mientras se raspaban las nanofibras de carbono a intervalos de cinco minutos.

Las nanofibras de carbono producidas de este modo mediante el método de crecimiento por vapor se calentaron a 2800°C en una atmósfera de gas inerte para grafitizar las nanofibras de carbono. Las nanofibras de carbono grafitizadas (no tratadas) ("CNT-N" en la Tabla 1) tenían un diámetro promedio de 87 nm, una longitud promedio de 10 micrómetros, una relación (D/G) de pico Raman de 0,08, un área de superficie específica por adsorción de nitrógeno de 25 m²/g, y una concentración de oxígeno en la superficie de 2,1% atm.

(1-2) 100g de las primeras nanofibras de carbono grafitizadas se colocaron en un horno de calentamiento ("AMF-20N" fabricado por ASH) que contenía aire, y se oxidaron a una temperatura (575 a 720°C) y durante un tiempo (1 a 2 horas) que se muestran en la Tabla 1 para obtener segundas nanofibras de carbono.

La temperatura del horno de calentamiento se estableció en base a los resultados para una reducción en masa de las primeras nanofibras de carbono medidas por termogravimetría (TG). Específicamente, se midió una reducción en masa al aumentar la temperatura de las primeras nanofibras de carbono en el aire, y se determinó un cambio en masa de las segundas nanofibras de carbono con respecto a la temperatura (véase figura 7). La velocidad de aumento de la temperatura fue de 10°C/min, y la atmósfera fue aire (aire comprimido (200 ml/min)). El horno de calentamiento se estableció a una temperatura que se muestra en la Tabla 1 dentro del rango de 600°C (al cual la masa de las primeras nanofibras de carbono comenzó a disminuir (es decir, las primeras nanofibras de carbono se oxidaron) a 800°C (a la cual una reducción en masa de las primeras nanofibras de carbono fue del 100% (las primeras nanofibras de carbono se quemaron) para obtener cinco tipos de segundas nanofibras de carbono. En la Tabla 1, estas segundas nanofibras de carbono están indicadas por "CNT-A(575°C)", "CNT-B(615°C)", "CNT-C(650°C)", "CNT-D(690°C)" y "CNT-E(720°C)" (la temperatura entre paréntesis indica temperatura del horno de calentamiento). La temperatura real dentro del horno de calentamiento fue de $\pm 30^\circ\text{C}$ con respecto a la temperatura establecida.

Se midió la relación (D/G) de pico Raman, el área de superficie específica por adsorción de nitrógeno y la concentración de oxígeno en la superficie de los cinco tipos de segundas nanofibras de carbono. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Una cantidad de aumento ($c=b-a$) y una velocidad de aumento ($d=100-c/a$) de la concentración (b) de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono con respecto a la concentración (a) de oxígeno en la superficie de las primeras nanofibras de carbono no oxidadas ("CNT-N") también se calcularon en base a los resultados de medición para la concentración de oxígeno en la superficie de las nanofibras de carbono primera y segunda. Los resultados se muestran en la Tabla 1. La relación (D/G) de la intensidad de pico D a aproximadamente 1300 cm^{-1} con respecto a la intensidad de pico G a aproximadamente 1600 cm^{-1} de las segundas nanofibras de carbono se midió mediante espectroscopía de dispersión Raman utilizando un instrumento de medición "HOLOLAB-5000" (fabricado por Kaiser Optical System, 532 nm ND: YAG). El área de superficie específica por adsorción de nitrógeno (m^2/g) de las segundas nanofibras de carbono se midió usando un instrumento de medición "NOVA 3000" (gas nitrógeno) (fabricado por la Compañía Yuasa-Ionics, Ltd.). La concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono se midió por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Específicamente, se espolvorearon las segundas nanofibras de carbono y se hizo que se adhirieran a una cinta de carbono en una platina metálica. Después de retirar las segundas nanofibras de carbono que no se adhirieron a la cinta de carbono, la platina - se instaló en un aparato XPS. Se usó un aparato de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de microanálisis "JPS-9200" fabricado por JEOL, Ltd. para medir la concentración de oxígeno. Las segundas nanofibras de carbono (muestra en polvo) se sometieron a mordentado con gas argón (concentración de gas argón: 8×10^{-2} Pa) durante 0,5 minutos para exponer la superficie de las segundas nanofibras de carbono. Luego se midió la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono (diámetro de análisis de la fuente de rayos X: 1 mm, anticátodo: doble objetivo Al/Mg, tensión de aceleración: 10 kV, corriente de emisión: 30 mA). El oxígeno y el carbono fueron detectados por XPS a partir de la superficie de las segundas nanofibras de carbono.

TABLA 1

Temperatura del horno de calentamiento	°C	-	575	615	650	690	720
Tiempo de tratamiento térmico, tiempo (que se mantiene) en el horno de calentamiento	horas	-	1	2	2	2	2
Nanofibras de carbono		CNT-N	CNT-A	CNT-B	CNT-C	CNT-D	CNT-E
Relación residual de masa	masa%	100	99	97,3	88,9	83,8	70
Relación de pico Raman	(D/G)	0,08	0,10	0,14	0,19	0,21	0,23
Área de superficie específica por adsorción de nitrógeno	m^2/g	25	30	37	43	53	63
Concentración de oxígeno	%atm	2,1	2,5	3,2	3,5	3,6	4,8
Aumento de la cantidad de concentración de oxígeno	%atm	-	0,4	1,1	1,4	1,5	2,7
Aumento de la velocidad de concentración de oxígeno	%	-	19%	52%	67%	71%	129%

(2) Producción de muestras de miembros de sellado de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 5 Comparativos

Las muestras de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 4 Comparativos se produjeron como se indica a continuación. Se suministró un caucho de etileno propileno en una cantidad mostrada en las Tablas 2 y 3 a los rodillos abiertos (temperatura del rodillo: 20°C). Después de la adición de negro de carbón, nanofibras de carbono, aceite y similares,

5 los componentes se mezclaron, se sometieron a la primera etapa de mezcla y se retiraron de los rodillos. La mezcla se suministró nuevamente a los rodillos abiertos (temperatura del rodillo: 100°C), se sometió a la segunda etapa de mezcla y se retiró de los rodillos.

La mezcla se enrolló alrededor de los rodillos abiertos (temperatura del rodillo: 10 a 20°C, distancia del rodillo: 0,3 mm), y se molió herméticamente cinco veces. La relación de velocidad superficial de los rodillos se estableció a 1,1. Después de establecer la distancia del rodillo a 1,1 mm, la mezcla obtenida por molienda hermética se suministró a los rodillos y se laminó.

10

De manera separada, se mezclaron un peróxido orgánico y un agente de reticulación en la lámina no reticulada obtenida por molienda hermética. La mezcla se suministró a los rodillos abiertos (distancia del rodillo: 1,1 mm) y se laminó. La lámina se cortó en un tamaño de troquel, se colocó en un troquel y se moldeó por compresión a 175°C y 100 kgf/cm² durante 20 minutos para obtener muestras de miembros de sellado de componente de tubería reticulados (espesor: 1 mm) de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 4 Comparativos.

15

En las Tablas 2 y 3, "SRF-CB" indica negro de carbón SRF que tiene un diámetro promedio de partícula de 69 nm, "MT-CB" indica negro de carbón MT que tiene un diámetro promedio de partícula de 122 nm, y "EPDM" indica un copolímero de etileno propileno dieno (EPDM) "EP24" (fabricado por la Compañía JSR, viscosidad Mooney (ML₁₊₄, 125°C): 42, contenido de etileno: 54% en masa, contenido de dieno: 4,5% en masa). En las Tablas 2 y 3, "CNT-C" indica las segundas nanofibras de carbono (concentración de oxígeno en la superficie: 3,5% atm) obtenidas en (1), y "CNT-N" indica las primeras nanofibras de carbono no oxidadas. En las Tablas 2 y 3, "CNT-F" indica las nanofibras de carbono producidas mediante el método de crecimiento por vapor en (1-1) y calentadas en una atmósfera de gas inerte a una temperatura (1200°C) mayor que la temperatura de reacción del método de crecimiento por vapor para mejorar la humectabilidad con la matriz. Las nanofibras de carbono CNT-F se usaron para producir la muestra del miembro de sellado del Ejemplo 2 Comparativo.

20

25

TABLA 2

				Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Composición de miembro de sellado de válvula	Caucho	EPDM	phr	100	100	100	100
	Nanofibras de carbono	CNT-C	phr	20	10	20	40
		CNT-N	phr	0	0	0	0
		CNT-F	phr	0	0	0	0
	Negro de carbón	SRF-CB	phr	0	90	70	15
		MT-CB	phr	70	0	0	0
	Otros aditivos	Aceite procesado	phr	5	5	5	5
		Peróxido orgánico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
		Agente de co-reticulación	phr	3	3	3	3

TABLA 3

				Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
				Comparativo	Comparativo	Comparativo	Comparativo
Composición de miembro de sellado de válvula	Caucho	EPDM	phr	100	100	100	100
	Nanofibras de carbono	CNT-C	phr	0	0	0	0
		CNT-N	phr	0	0	20	0
		CNT-F	phr	0	0	0	20
	Negro de carbón	SRF-CB	phr	0	90	70	70
		MT-CB	phr	110	0	0	0
	Otros aditivos	Aceite procesado	phr	5	5	5	5
		Peróxido orgánico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
		Agente de co-reticulación	phr	3	3	3	3

Como Ejemplo 5 Comparativo, se usó una muestra en forma de lámina producida de la misma manera que un miembro de sellado de válvula de mariposa conocido. Se realizaron las siguientes mediciones. El miembro de sellado conocido se produjo mezclando cantidades predeterminadas de FEF (diámetro promedio de partícula: 43 nm) y HAF (diámetro promedio de partícula: 28 nm) con EPDM.

5 (3) Medición de dureza (Hs)

La dureza del caucho (JIS-A) de las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 y 5 Comparativos se midió conforme a JIS K 6253. Los resultados de la medición se muestran en las Tablas 4 y 5.

(4) Medición de la resistencia a la tracción (Tb) y alargamiento a la rotura (Eb)

- 10 Los especímenes preparados cortando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 5 Comparativos en forma de probeta 1A se sometieron a un ensayo de tracción conforme a JIS K 6251 a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y una velocidad de tracción de 500 mm/min utilizando un probador de tracción (fabricado por Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.) para medir la resistencia a la tracción (MPa) y alargamiento a la rotura (%). Los resultados de la medición se muestran en las Tablas 4 y 5.

15 (5) Medición del módulo al 100% (M100)

Las muestras de miembros de sellado de componente de tubería (ancho: 5 mm, longitud: 50 mm, espesor: 1 mm) de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 5 Comparativos se estiraron a una velocidad de 10 mm/min, y se determinó la tensión (M100: módulo al 100% (MPa)) cuando la muestra se deformaba en un 100%. Los resultados de la medición se muestran en las Tablas 4 y 5.

20 (6) Medición de la resistencia al desgarro

Se obtuvieron especímenes de ángulo sin cortar conforme a JIS K 6252 perforando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 5 Comparativos, y se sometieron a una prueba de desgarro conforme a JIS K 6252 para medir la resistencia al desgarro (N/mm). Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

25 (7) Prueba de resistencia al cloro

- 30 Se preparó una solución acuosa de clorito de sodio que tenía una concentración de cloruro de 200 ppm y un pH de $9 \pm 0,5$. Las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos 1 a 5 Comparativos se sumergieron en la solución acuosa a 60°C durante 1004 horas (cinco veces (días hábiles) por semana, la solución acuosa se cambió por una solución acuosa nueva cada 24 horas). Se observó a simple vista un cambio en la apariencia debido a 1004 horas de inmersión, y la concentración de cloro residual en la solución acuosa preparada cuando habían transcurrido 980 horas, se midió después de que hubieran transcurrido 24 horas adicionales. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5. La figura 8 ilustra fotografías de la solución acuosa después de sumergir las muestras durante 1004 horas.

TABLA 4

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Propiedades de lámina	Dureza	JIS-A	79	76	80	83
	Resistencia a la tracción	MPa	13,4	15,1	14,2	13,3
	Alargamiento a la rotura	%	200	180	160	210
	M100	MPa	6,8	7,2	8,7	9,0
	Resistencia al desgarro	N/mm	18,9	18,5	20,3	30,4
Prueba de resistencia al cloro	Concentración de cloro después de 1004 horas	ppm	170	140	160	120

TABLA 5

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
			Comparativo	Comparativo	Comparativo	Comparativo	Comparativo
Propiedades de lámina	Dureza	JIS-A	70	72	80	82	77
	Resistencia a la	MPa	11,8	17,1	15,5	16,8	18,7
	Alargamiento a la	%	180	200	200	108	260
	M100	Mpa	5,5	5,5	6,7	14,1	3,8
	Resistencia al desgarro	N/m m	8,0	11,1	19,1	11,0	13,8
Prueba de Resistencia	Concentración de cloro después de	ppm	170	100	50	20	40

- 5 Como se desprende de las Tablas 4 y 5 y de la figura 8, se confirmó que las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 1 a 4 tenían una excelente resistencia al cloro en comparación con las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 2 a 5 Comparativos. Las muestras de miembros de sellado de componentes de tuberías de los Ejemplos 1 y 2 Comparativos que contenían negro de carbón SRF y negro de carbón MT como agente de refuerzo tenían una excelente resistencia al cloro. Sin embargo, las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 1 y 2 Comparativos mostraron propiedades deficientes (por ejemplo, resistencia al desgarro) en comparación con la muestra del Ejemplo 5 Comparativo.

La resistencia al aceite se evaluó usando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos 6 a 9 Comparativos.

(8) Producción de nanofibras de carbono.

- 15 Se instaló una boquilla de pulverización en la parte superior de un horno de calentamiento vertical (diámetro interno: 17,0 cm, longitud: 150 cm). La temperatura de la pared interna (temperatura de reacción) del horno de calentamiento se aumentó y se mantuvo a 1000°C. Se suministró una materia prima líquida (es decir, benceno que contenía 4% en peso de ferroceno) (20 g/min) desde la boquilla de pulverización junto con gas hidrógeno (100 l/min) de modo que la materia prima se roció directamente sobre la pared del horno. La boquilla de pulverización tenía una forma cónica (forma de trompeta o forma de paraguas). El ángulo del vértice de la boquilla era de 60°C. El ferroceno se pirolizó en las condiciones anteriores para producir partículas de hierro. Las partículas de hierro sirvieron como semillas para

que las nanofibras de carbono se produjeran y crecieran a partir del carbono producido por la pirólisis de benceno. Las nanofibras de carbono se produjeron de manera continua por este método durante una hora mientras se raspaban las nanofibras de carbono a intervalos de cinco minutos.

- 5 Las nanofibras de carbono producidas de este modo mediante el método de crecimiento por vapor se calentaron a 2800°C en una atmósfera de gas inerte para grafitizar las nanofibras de carbono. Las nanofibras de carbono grafitizadas ("CNT-N" en las Tablas 6 y 7) tenían un diámetro promedio de 87 nm, una longitud promedio de 10 micrómetros, una relación (D/G) de pico Raman de 0,08, un área de superficie específica por adsorción de nitrógeno de 25 m²/g, y una concentración de oxígeno en la superficie de 2,1% atm.
- 10 Las nanofibras de carbono ("CNT-F" en las Tablas 6 y 7) que fueron producidas por el método de crecimiento por vapor, y calentadas en una atmósfera de gas inerte a una temperatura (1200°C) mayor que la temperatura de reacción del método de crecimiento por vapor para mejorar la humectabilidad con la matriz, tenían un diámetro promedio de 87 nm, una longitud promedio de 10 micrómetros, una relación (D/G) de pico Raman de 1,29, una densidad aparente de 0,013 g y un área de superficie específica por adsorción de nitrógeno de 35 m²/g.
- 15 100g de las nanofibras de carbono grafitizadas (CNT-N) se colocaron en un horno de calentamiento ("AMF-20N" fabricado por la Compañía Asahi Rika Seisakusho, Ltd.) que contenía aire, y se calentaron a 650°C durante dos horas para obtener nanofibras de carbono de superficie oxidada ("CNT-C" en las Tablas 6 y 7). Las nanofibras de carbono de superficie oxidada tenían un diámetro promedio de 87 nm, una longitud promedio de 10 micrómetros, una relación (D/G) de pico Raman de 0,19, un área de superficie específica por adsorción de nitrógeno de 43 m²/g y una concentración de oxígeno en la superficie de 2,1% atm.
- 20 La relación (D/G) de pico Raman de la intensidad D de pico a aproximadamente 1300 cm⁻¹ respecto a la intensidad G de pico a aproximadamente 1600 cm⁻¹ de las nanofibras de carbono se midió mediante espectroscopía de dispersión Raman usando un instrumento de medición "HOLOLAB-5000" (fabricado por Kaiser Optical System, 532 nm ND: YAG). El área de superficie específica por adsorción de nitrógeno (m²/g) se midió usando un instrumento de medición "NOVA 3000" (gas nitrógeno) (fabricado por la Compañía Yuasalonics, Ltd.). La concentración de oxígeno en la superficie de las nanofibras de carbono se midió por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).
- 25 Específicamente, se espolvorearon las nanofibras de carbono y se hizo que se adhirieran a una cinta de carbono en una platina metálica. Después de retirar las nanofibras de carbono que no se adhirieron a la cinta de carbono, la platina metálica se instaló en un aparato XPS. Se usó un aparato de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de microanálisis "JPS-9200" fabricado por JEOL, Ltd. para medir la concentración de oxígeno. Las nanofibras de carbono (muestra en polvo) se sometieron a mordentado con gas argón (concentración de gas argón: 8x10⁻² Pa) durante 0,5 minutos para exponer la superficie de las nanofibras de carbono. Luego se midió la concentración de oxígeno en la superficie de las nanofibras de carbono (diámetro de análisis de la fuente de rayos X: 1 mm, anticátodo: doble objetivo Al/Mg, tensión de aceleración: 10 kV, corriente de emisión: 30 mA). El oxígeno y el carbono fueron detectados por XPS a partir de la superficie de las nanofibras de carbono.
- 30
- 35 (9) Producción de muestras de miembros de sellado de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 9
- Las muestras de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 8 se produjeron como se indica a continuación. Se suministró un caucho de etileno propileno en una cantidad que se muestra en las Tablas 6 y 7 a los rodillos abiertos (temperatura del rodillo: 20°C). Después de la adición de negro de carbón, nanofibras de carbono, aceite y similares, los componentes se trituraron, se sometieron a la primera etapa de mezcla y se retiraron de los rodillos. La mezcla se suministró nuevamente a los rodillos abiertos (temperatura del rodillo: 100°C), se sometió a la segunda etapa de mezcla y se retiró de los rodillos.
- 40
- La mezcla se enrolló alrededor de los rodillos abiertos (temperatura del rodillo: 10 a 20°C, distancia del rodillo: 0,3 mm), y se molió herméticamente cinco veces. La relación de velocidad superficial de los rodillos se ajustó a 1,1. Después de establecer la distancia del rodillo a 1,1 mm, la mezcla obtenida por molienda hermética se suministró a los rodillos y se laminó.
- 45
- De manera separada, se mezclaron un peróxido orgánico y un agente de reticulación en la lámina no reticulada obtenida por molienda hermética. La mezcla se suministró a los rodillos abiertos (distancia del rodillo: 1,1 mm) y se laminó. La lámina se cortó en un tamaño de troquel, se colocó en un troquel y se moldeó por compresión a 175°C y 100 kgf/cm² durante 20 minutos para obtener muestras de miembros de sellado de componente de tubería reticulados (espesor: 1 mm) de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 8.
- 50
- En las Tablas 6 y 7, "HAF-CB" indica negro de carbón HAF que tiene un diámetro promedio de partículas de 28 nm, "SRF-CB" indica negro de carbón SRF que tiene un diámetro promedio de partículas de 69 nm, "MT-CB" indica negro de carbón MT con un diámetro promedio de partículas de 122 nm, "EPDM (EP103AF)" indica un copolímero de etileno propileno dieno (EPDM) "EP103AF" (fabricado por la Compañía JSR, viscosidad Mooney (ML₁₊₄, 125°C):91, contenido de etileno: 59% en masa, contenido de dieno: 4,5% en masa) y "EPDM (EP24)" indica un copolímero de etileno propileno dieno (EPDM) "EP24" (fabricado por la Compañía JSR, viscosidad Mooney (ML₁₊₄, 125°C):42, contenido de etileno: 54% en masa, contenido de dieno: 4,5% en masa).
- 55

Como Ejemplo Comparativo 9, se usó una muestra en forma de lámina producida de la misma manera que un miembro de sellado de válvula de mariposa conocido. Se realizaron las siguientes mediciones. El miembro de sellado conocido se produjo mezclando cantidades predeterminadas de FEF (diámetro promedio de partícula: 43 nm) y HAF (diámetro promedio de partícula: 28 nm) con EPDM.

5 (10) Medición de dureza (Hs)

La dureza del caucho (JIS-A) de los especímenes probeta JIS K 6251 preparados usando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 9 se midió conforme a JIS K 6253 (prueba de dureza tipo resorte) (A)). Los resultados de la medición se muestran en las Tablas 6 y 7.

(11) Medición de la resistencia a la tracción (Tb) y alargamiento a la rotura (Eb)

10 Los especímenes preparados cortando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 9 en forma de probeta 1A se sometieron a un ensayo de tracción (tirado en la dirección del grano) conforme a JIS K 6251 a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y una velocidad de tracción de 500 mm/min utilizando un probador de tracción fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. para medir la resistencia a la tracción (MPa) y alargamiento a la rotura (%). Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

15 (12) Medición del módulo al 100% (M100)

Las muestras de miembros de sellado de componente de tubería (ancho: 5 mm, longitud: 50 mm, espesor: 1 mm) de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos 6 a 9 Comparativos se estiraron a una velocidad de 10 mm/min, y se determinó la tensión (M100: módulo al 100% (MPa)) cuando la muestra se deformaba en un 100%. Los resultados de la medición se muestran en las Tablas 6 y 7.

20 (13) Medición de la resistencia al desgarro

Se obtuvieron especímenes de ángulo sin cortar conforme a JIS K 6252 perforando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 9, y se sometieron a una prueba de desgarro (tirada en la dirección del grano) conforme a JIS K 6252 para medir la resistencia al desgarro (N/mm). Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

25 (14) Prueba de resistencia al aceite

Los especímenes preparados usando las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 9 se sumergieron en el aceite lubricante JIS K 6258 Número 1 (fabricado por SUNOCO) a 100°C durante 70 horas. La dureza (véase (3)) de cada espécimen se midió antes y después de la inmersión. También se midió el volumen y la longitud de cada espécimen. Se calculó la diferencia entre la dureza antes de la inmersión y la dureza después de la inmersión. La velocidad de cambio del valor medido después de la inmersión con respecto al valor medido antes de la inmersión se calculó para el volumen y la longitud de cada espécimen. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

(15) Prueba de fricción

35 Como se ilustra en la figura 9, un espécimen 60 (ancho: 20 mm, largo: 70 mm, espesor: 2 mm) de cada una de las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 5 a 11 y los Ejemplos Comparativos 6 a 9 se dispuso en un disco 62 (material: SS14A, rugosidad de la superficie (Ra): 0,18). Se colocó una pieza 64 metálica sobre el espécimen 60, y el espécimen 60 se presionó contra el disco a 10N. Se tiró luego de la pieza metálica en dirección horizontal (hacia la derecha en la figura 9) para medir la fuerza de fricción, y se calcularon el coeficiente de fricción estática y el coeficiente de fricción dinámica. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

40 TABLA 6

		Unidad	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Composición de la muestra de miembro de sellado de válvula	EPDM (EP103AF)	phr	100	100	0	0	0	0
	EPDM (EP24)	phr	0	0	100	100	100	100
	CNT-N	phr	60	20	20	0	0	0

ES 2 759 475 T3

		Unidad	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
	CNT-F	phr	0	0	0	20	0	0
	CNT-C	phr	0	0	0	0	20	40
	HAF-CB	phr	0	40	0	0	0	0
	SRF-CB	phr	0	0	70	70	70	15
	MT-CB	phr	0	0	0	0	0	0
	Aceite (PW90)	phr	0	0	5	5	5	5
Propiedades de la muestra	Dureza	Hs (JISA)	88	82	80	78	80	83
	Resistencia a la tracción	Tb (MPa)	12,2	22,7	15,5	15,8	14,2	13,3
	Alargamiento a la rotura	Eb(%)	262	243	200	180	160	210
	M100	M100 (MPa)	7,8	5,8	6,7	8,4	8,7	9,0
	Resistencia al desgarro	N/mm	41,2	21,9	19,1	15,4	20,3	30,4
Prueba de resistencia al aceite (ASTM aceite No. 1, 100°Cx70hr)	Cambio en la dureza	ΔH_s (JIS A)	-13	-13	-28	-24	-13	-21
	Velocidad de cambio de volumen	$\Delta V(\%)$	+60,7	+66,2	+79,4	+79,0	+72,1	+64,7
	Velocidad de cambio de longitud	$\Delta L(\%)$	+3	+15	+18	+18	+15	+5
Coeficiente de fricción estática			0,60	0,57	0,73	0,74	0,77	0,63
Coeficiente de fricción dinámica			0,47	0,51	0,72	0,70	0,73	0,66

TABLA7

		Unidad	Ejemplo 11	Ejemplo 6 Comparativo	Ejemplo 7 Comparativo	Ejemplo 8 Comparativo	Ejemplo 9 Comparativo
Composición de la muestra de miembro de sellado de válvula	EPDM (EP103AF)	phr	0	100	6	0	Muestra existente
	EPDM (EP24)	phr	100	0	100	100	
	CNT-N	phr	0	0	0	0	
	CNT-F	phr	0	0	0	0	
	CNT-C	phr	20	0	0	0	
	HAF-CB	phr	0	60	0	0	
	SRF-CB	phr	0	0	90	0	
	MT-CB	phr	70	0	0	110	
	Aceite (PW90)	phr	5	0	5	5	
Propiedades de la muestra	Dureza	Hs (JISA)	79	73	72	70	77
	Resistencia a la tracción	Tb (MPa)	13,4	20,6	17,1	11.8	18.7
	Alargamiento a la rotura	Eb (%)	200	213	200	180	260
	M100	M100 (MPa)	6,8	4,4	5,5	5.5	3.8
	Resistencia al desgarro	N/mm	18,9	12,9	11,1	8.0	13.8
Prueba de resistencia al aceite (aceite ASTM No. 1, 100°Cx70 hr)	Cambio en la dureza	AHs (JIS A)	-17	-15	-32	-19	-22
	Velocidad de cambio de volumen	Av(%)	+60,7	+79,1	+90,8	+74.6	+83.0
	Velocidad de cambio de longitud	AL	+10	+20	+25	+20	+23
Coeficiente de fricción estática			0.68	0.92	0,84	0,74	1,01
Coeficiente de fricción dinámica			0.62	0.78	0,84	0,70	0,88

Como se desprende de las Tablas 6 y 7, se confirmó que las muestras de miembros de sellado de componente de tubería de los Ejemplos 5 a 11 tenían una velocidad de cambio de volumen pequeña y una velocidad de cambio de longitud pequeña cuando se sometieron a la prueba de resistencia al aceite (es decir, se hincharon solo en una pequeña medida), y tenían una excelente resistencia al aceite en comparación con la muestra del Ejemplo Comparativo 9. De la comparación entre los Ejemplos 7 a 9 en los que se usó la misma cantidad de nanofibras de carbono, se confirmó que la resistencia al aceite aumenta a medida que la humectabilidad superficial de las nanofibras de carbono aumenta. Debido a que la muestra del Ejemplo Comparativo 8 obtenida usando negro de carbón MT tenía una excelente resistencia al aceite, se confirmó que se obtiene una excelente resistencia al aceite cuando se usa negro de carbón que tenga un gran tamaño de partícula en comparación con el caso de usar negro de carbón que tenga un pequeño tamaño de partícula. Las muestras de los Ejemplos 5 a 11 tenían un pequeño coeficiente de fricción en comparación con la muestra del Ejemplo Comparativo 9 Comparativo. Las muestras de los Ejemplos Comparativos 6 a 8 tenían una resistencia a la rotura baja en comparación con la muestra del Ejemplo Comparativo 9.

Lista de signos de referencia

	11	Mezclador interno
	12, 14	Primer y segundo rotores
	20	Válvula de mariposa
	22	Miembro de sellado
5	24	Disco
	30	Rodillos abiertos
	32, 34	Primer y segundo rodillos
	36	Mezcla
	60	Espécimen
10	62	Disco
	64	Pieza metálica
	200	Caucho de etileno propileno
	212	Negro de carbón
	220	Segundas nanofibras de carbono o nanofibras de carbono
15		

REIVINDICACIONES

1. Un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro, el miembro de sellado que comprende un caucho de etileno propileno, nanofibras de carbono de superficie oxidada, y negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros, en donde las nanofibras de carbono tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm; en donde las nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 nm a 230 nm.
2. El miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 60 a 150 nm.
3. El miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, el miembro de sellado que comprende de 5 a 50 partes en masa de las nanofibras de carbono y de 10 a 120 partes en masa del negro de carbón en base a 100 partes en masa del caucho de etileno propileno.
4. Un método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro, el método que comprende una primera etapa que incluye oxidar las primeras nanofibras de carbono producidas mediante un método de crecimiento por vapor para obtener segundas nanofibras de carbono de superficie oxidada, y una segunda etapa que incluye mezclar negro de carbón que tiene un diámetro promedio de partícula de 50 nm a 10 micrómetros y las segundas nanofibras de carbono en un caucho de etileno propileno, y dispersar el negro de carbón y las segundas nanofibras de carbono en el caucho de etileno propileno aplicando una fuerza de cizalladura, en donde las segundas nanofibras tienen una concentración de oxígeno en la superficie medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de 2,6 a 4,6% atm; en donde las segundas nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 20 nm a 230 nm.
5. El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la primera etapa se realiza de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es mayor que la de las primeras nanofibras de carbono en 0,5 a 2,6% atm.
6. El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde la primera etapa se realiza de modo que la concentración de oxígeno en la superficie de las segundas nanofibras de carbono medida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es mayor que la de las primeras nanofibras de carbono en un 20 a un 120%.
7. El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde la primera etapa incluye calentar las primeras nanofibras de carbono de 600 a 800°C en una atmósfera que contiene oxígeno.
8. El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en donde la primera etapa incluye reducir la masa de las primeras nanofibras de carbono en un 2 a un 20% para obtener las segundas nanofibras de carbono.
9. El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en donde las segundas nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio de 60 a 150 nm.
10. El método de producción de un miembro de sellado de componente de tubería que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en donde la segunda etapa incluye mezclar 5 a 50 partes en masa de las segundas nanofibras de carbono y 10 a 120 partes en masa del negro de carbón con 100 partes en masa del caucho de etileno propileno.
11. Un componente de tubería que comprende el miembro de sellado que tiene una excelente resistencia al cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

FIG.1

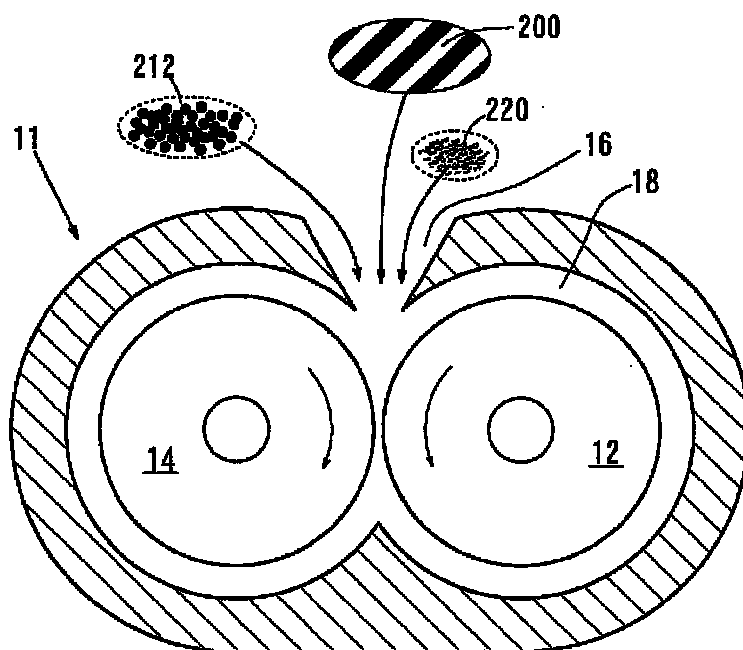


FIG.2

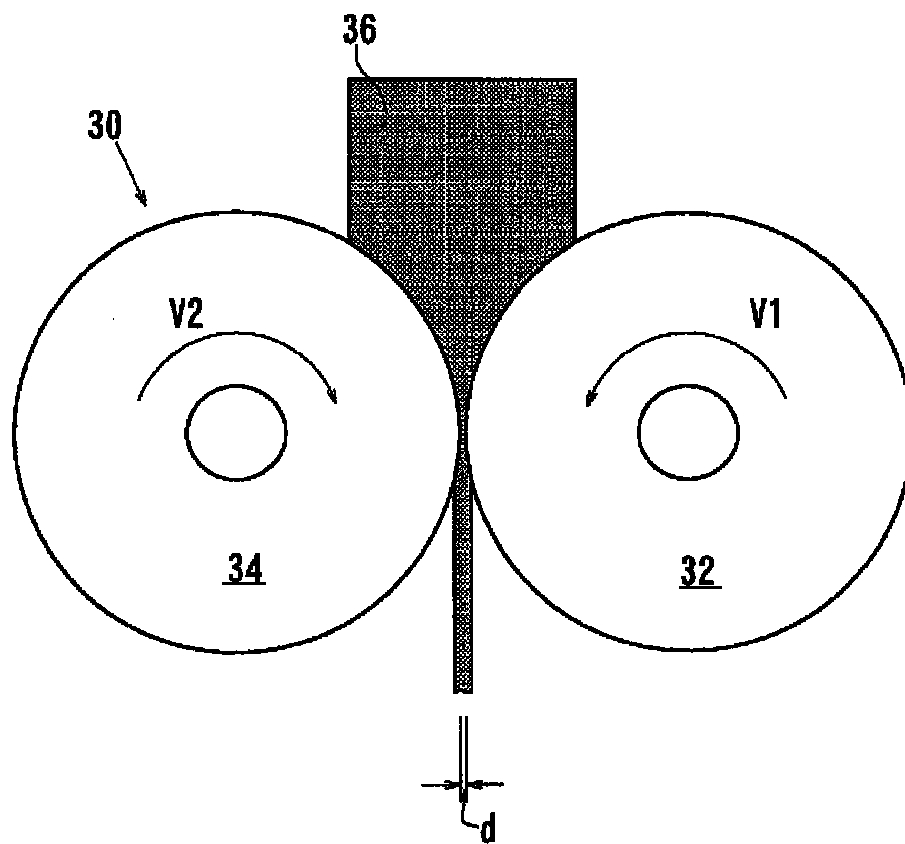


FIG.3

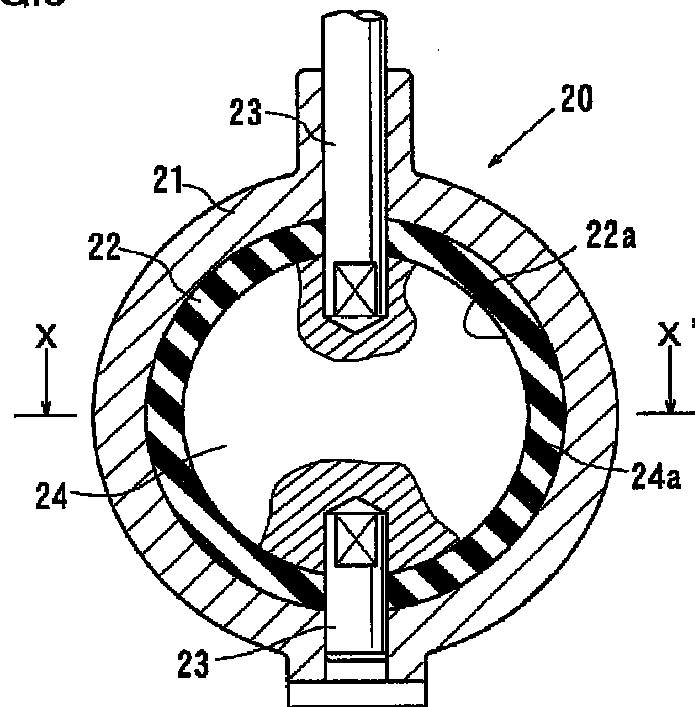


FIG.4

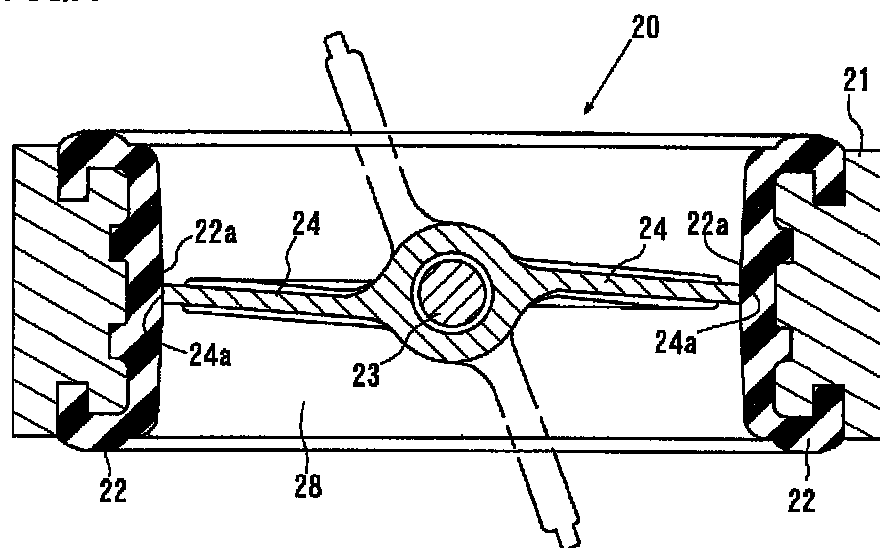


FIG.5

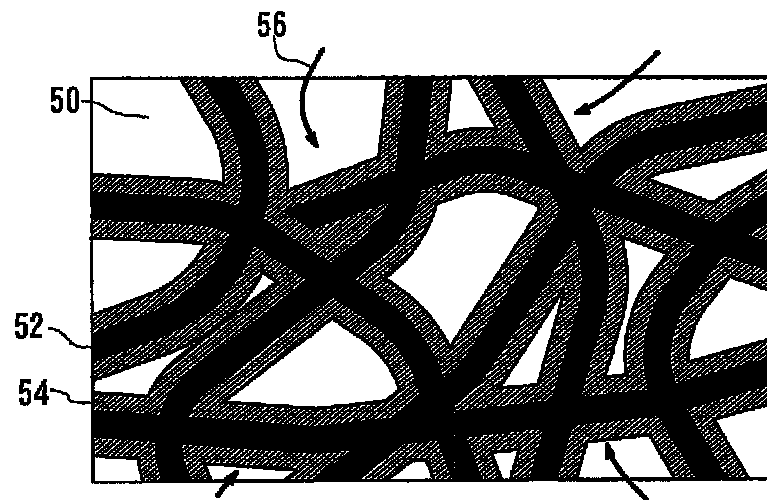


FIG.6

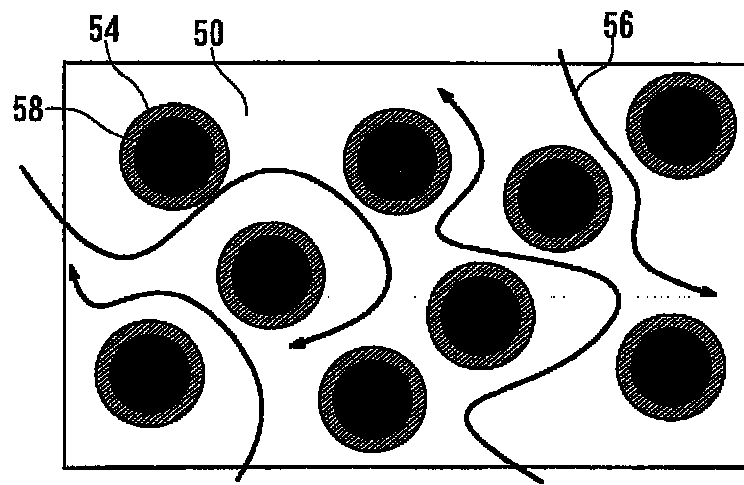


FIG.7

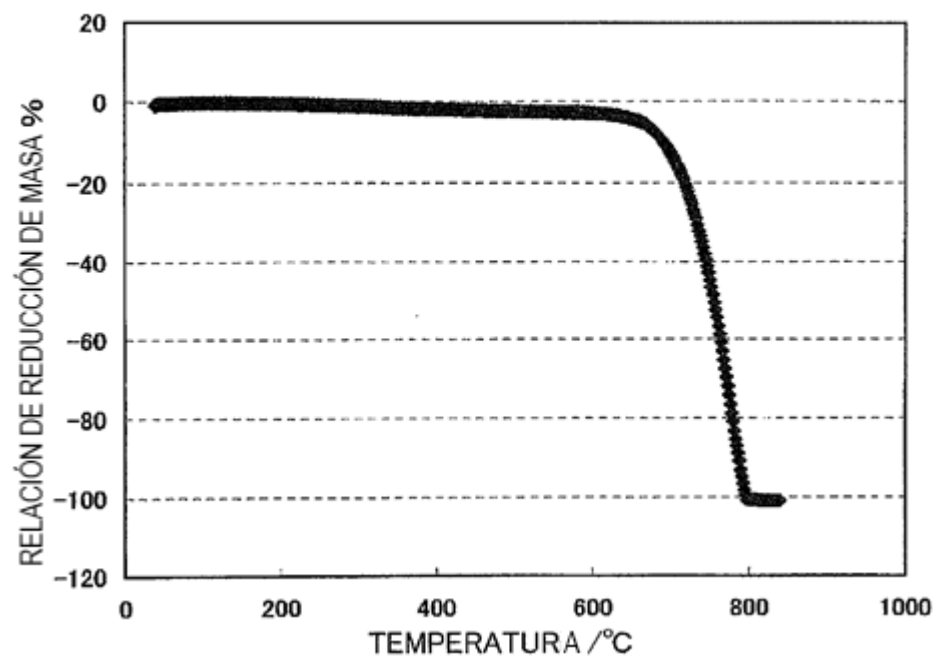


FIG.8

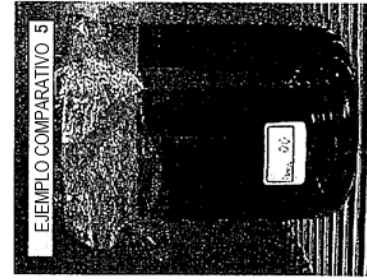
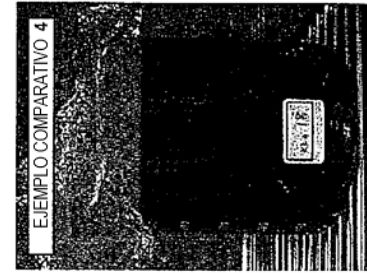
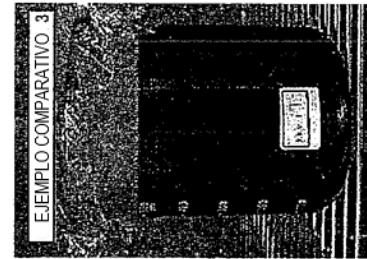
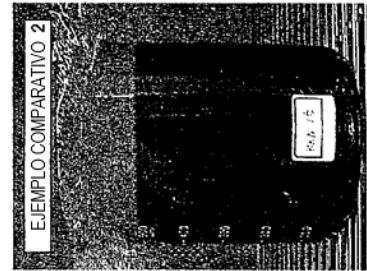
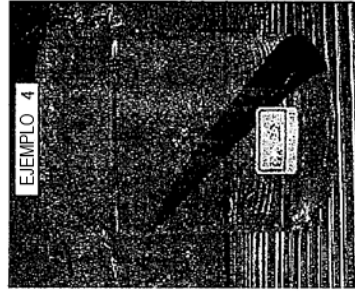
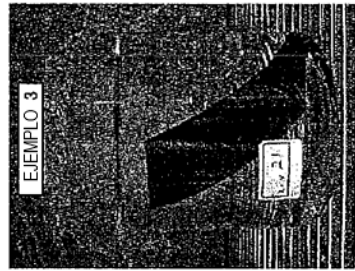
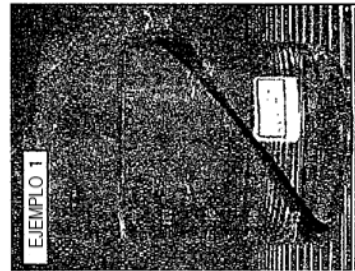


FIG.9

