



378325

REGISTRACION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE 08
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, USA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO DE CURADO DE UN
FLUORELASTOMERO"

Prioridad: De la solicitud de patente estadouni-
dense No 815.497 del 11 de Abril de 1.969.

MP.



RESUMEN DE LA INVENCION

1
5
10
Los materiales elastoméricos altamente fluorados son curados calentándolos con compuestos dihidroxílicos aromáticos en presencia de una guanidina pentasustituída o de una amidina N,N,N'-sustituída superior a la formamida. Los sustituyentes de la guanidina y de la amidina pueden ser radicales alquilo, cicloalquilo o aralquilo de 1 a 20 átomos de carbono. Los sustituyentes de la guanidina también pueden ser radicales arilo, siempre que no se encuentren presentes más de dos de estos grupos. En lugar de una guanidina pentasustituída, pueden utilizarse sus sales con ácidos orgánicos o inorgánicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15
Este invento se refiere a un nuevo proceso de curado para polímeros elastoméricos altamente fluorados.

20
Los elastómeros altamente fluorados han encontrado cada vez más aplicación en campos especializados, tales como juntas, tapajuntas, diafragmas y tuberías resistentes a las temperaturas elevadas. Los artículos fluorelastoméricos manufacturados pueden resistir temperaturas del orden de 250-350°C, conservando su buena elasticidad.

25
Para muchas aplicaciones, por ejemplo juntas para reactores a alta temperatura, es necesario que el fluorelastómero sea resiliente y presente una baja compresión permanente. Esto se consigue por vulcanización o reticula-

-7 ABR.



1 ción.

5 Los procedimientos de la técnica anterior para la vulcanización de fluorelastómeros utilizan principalmente diaminas alifáticas como agentes de reticulación o efectúan una vulcanización iniciada por radicales libres en presencia de peróxidos orgánicos o de radiación de alta energía. Generalmente, las diaminas comunican una tendencia excesiva a la prevulcanización para las aplicaciones prácticas y más recientemente han sido sustituidas por carbamatos o ácidos aminocarbámicos. Análogamente, 10 los peróxidos orgánicos proporcionan una gelificación rápida y por consiguiente, los materiales formulados no presentan la seguridad de procesado requerida, mientras que la radiación de alta energía constituye un procedimiento 15 lento que no siempre conduce a un material totalmente curado. Además, este procedimiento es bastante costoso. Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso de vulcanización de fluorelastómeros que combine unas velocidades de curado satisfactorias con una buena seguridad de procesado y buena estabilidad en almacenamiento de las formulaciones no vulcanizadas y que forme polímeros vulcanizados con buenas propiedades de tensión/alargamiento y una baja 20 compresión permanente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Se ha encontrado que los copolímeros elastoméricos de dos o más monómeros fluorados pueden ser reticulados

378325



1 ductos útiles puede ser utilizado como material de par-
tida en el procedimiento de este invento. Con frecuencia
5 estos elastómeros son dipolímeros de fluoruro de vinili-
deno con monómeros perhalogenados, como hexafluorpropile-
no, clorotrifluoretileno, diclorodifluoretileno y cloro-
fluoretileno o terpolímeros de fluoruro de vinilideno con
10 dos monómeros fluorados, por ejemplo con hexafluorpropi-
leno y tetrafluoretileno. Para obtener buenas propiedades
elásticas, estos copolímeros deben tener una distribución
al azar de sus unidades monómeras. El material de partida
preferido es el copolímero de fluoruro de vinilideno/hexa-
fluorpropileno en el que estos dos monómeros están combi-
nados en una relación molar comprendida entre 85:15 y
15 50:50. Los copolímeros altamente fluorados son conocidos
en la técnica y muchos existen en el mercado bajo nombres
comerciales como Viton (Du Pont), Fluorel (Minnesota
Mining and Manufacturing Co.), and Kel-F (M.W. Kellogg Co.,
subsidiaria de Pullman, Inc.).

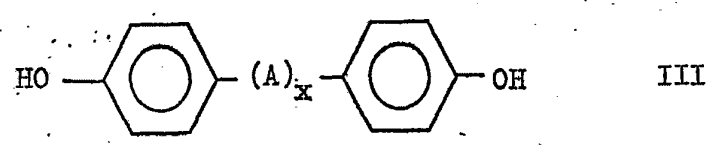
20 Un fluorelastómero es reticulado por reacción con
un compuesto dihidroxílico aromático. Aunque también pue-
den reaccionar en las condiciones generales del presente
procedimiento los compuestos dihidroxílicos alifáticos,
por ejemplo etilenglicol, no forman elastómeros de las
25 propiedades físicas o resistencia a temperaturas elevadas



1
5
10
15
20
25

deseadas. Los compuestos dihidroxílicos aromáticos que son útiles en el procedimiento del presente invento pueden ser derivados de dihidroxibenceno, dihidroxinaftaleno o dihidroxiantraceno o pueden ser compuestos bifenólicos.

Los compuestos dihidroxílicos aromáticos representativos incluyen el catecol, resorcinol, hidroquinona, 1,5-dihidroxinaftaleno, 9,10-dihidroxiantraceno y bifenoles de fórmula general III



donde A es un radical alifático, cicloalifático o aromático bifuncional, de 1 a 10 átomos de carbono, como alquileo, alquilideno, cicloalquileo o arileno, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de cloro o flúor y x = 0 ó 1. Cuando A es alquileo, puede ser por ejemplo metileno, etileno, cloroetileno, fluoretieno, difluoretieno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, tetrametileno, cloro-tetrametileno, fluortetrametileno, trifluortetrametileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-metil-1,2-propileno, pentametileno, pentacloropentametileno, pentafluoropentametileno y



1 hexametileno. Cuando A es alquilideno, puede ser por ejemplo etilideno, dicloroetilideno, difluoroetilideno, propilideno, isopropilideno, trifluoroisopropilideno, hexafluoroisopropilideno, butilideno, heptaclorobutilideno, heptafluorobutilideno, pentilideno y hexilideno. Cuando A es un radical cicloalquileno, puede ser por ejemplo 1,4-ciclohexileno, 2-cloro-1,4-ciclohexileno, 2-fluor-1,4-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, ciclopentileno, clorociclopentileno, fluorciclopentileno, cicloheptileno, y cicloetileno.

5

10 Además, A puede ser un radical arileno como m-fenileno, p-fenileno, 2-cloro-1,4-fenileno, 2-fluor-1,4-fenileno, o-fenileno, metilfenileno, dimetilfenileno, trimetilfenileno, tetrametilfenileno, 1,4-naftileno, 3-fluor-1,4-naftileno, 5-cloro-1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2,6-naftileno.

15

La reticulación de los polímeros altamente fluorados con compuestos dihidroxílicos aromáticos debe realizarse en presencia de un catalizador. Los catalizadores que aceleran la vulcanización o curado de los elastómeros son denominados en general "acelerantes de la vulcanización". De acuerdo con este invento, los acelerantes de la vulcanización adecuados son las guanidinas pentasustituídas de fórmula I, así como sus sales con ácidos orgánicos e inorgánicos y las amidinas N,N,N'-trisustituídas de fórmula II.

20

25

378325



1 Los sustituyentes orgánicos en los átomos de ni-
trógeno de la guanidina y de la amidina son radicales al-
quilo como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo,
isobutilo, pentilo, hexilo, decilo, dodecilo, hexadecilo,
5 octadecilo y eicosilo. Los sustituyentes cicloalquilo en
los átomos de nitrógeno de la guanidina y de la amidina
pueden ser, por ejemplo, radicales ciclopentilo, ciclo-
hexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. Los sustituyentes aral-
quilo en los átomos de nitrógeno de la guanidina y de la
10 amidina pueden ser bencilo, fenetilo, metilbencilo, fenil-
butilo, naftilmetilo y naftiletilo. También pueden encon-
trarse presentes sustituyentes arílicos en los átomos de
nitrógeno de la guanidina, siempre que el número de estos
sustituyentes arilo no pase de dos. Cuando se encuentran
15 presentes más de dos sustituyentes arilo, estos derivados
de guanidina no son siempre acelerantes efectivos de la
vulcanización de los fluorelastómeros. Los sustituyentes
arilo representativos son los radicales fenilo, naftilo,
antrilo, tolilo, xililo y tetrametilfenilo.

20 Cuando las guanidinas pentasustituídas son los
acelerantes de vulcanización, pueden ser utilizadas como
bases libres o en forma de sales con ácidos orgánicos o
inorgánicos. Las sales representativas que pueden ser uti-
lizadas en el procedimiento de este invento son los sul-
25 fatos, nitratos, fosfatos, hidroccloruros, hidrobromuros,

378325



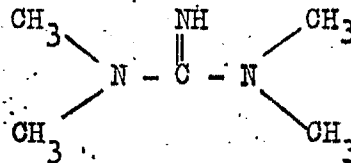
1 acetatos, propionatos, butiratos, benzoatos, fenatos,
formiatos, benzosulfonatos y naftalensulfonatos de guanidina pentasustituída.

5 Las sales de guanidina pentasustituída son especialmente útiles cuando los materiales se mezclan en un molino de caucho ya que las sales son generalmente sólidas y pueden ser bien masticadas en los materiales elastoméricos sin curar. Las guanidinas y amidinas sustituidas libres, que frecuentemente son líquidas, son más adecuadas para uso en el equipo de mezcla con mezcladores
10 internos, por ejemplo en un mezclador Banbury. Cuando se utilizan guanidinas o amidinas sustituidas libres en un molino de caucho, son introducidas convenientemente en la mezcla en forma de adsorbatos sobre materiales sólidos finamente pulverizados, por ejemplo carbonato o silicato
15 cálcico. Estos adsorbatos pueden ser preparados fácilmente en varias gamas de concentración. Se ha encontrado práctico preparar adsorbatos que contienen alrededor de dos partes de guanidina pentasustituída o de amidina N,N,N'-trisustituída por cada parte de substrato sólido. Este
20 adsorbato contiene $66 \frac{2}{3}$ % de ingrediente activo.

25 Las guanidinas pentasustituídas y las amidinas N,N,N'-trisustituídas son acelerantes de la vulcanización de los fluorelastómeros, cuando se utilizan agentes vulcanizantes aromáticos dihidroxílicos, considerablemente

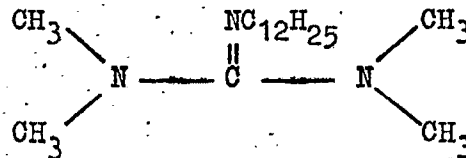


1 mejores que la tetrametilguanidina



5 que ha sido evaluada anteriormente como acelerante para las vulcanizaciones con ditiolos alifáticos (N. Luyendijk, Technical Report to Aeronautical Systems Division, U.S. Air Force Contract AF-61 (052)-582 TR, Junio 1963). El acelerante de vulcanización preferido de este invento es la 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina

10



que puede ser utilizada en forma libre o como sal.

15

Los materiales elastoméricos se mezclan en un equipo mezclador convencional para el caucho, por ejemplo un molino de caucho o un mezclador Banbury. Siempre se agrega al material elastomérico un óxido metálico divalente, como óxido magnésico, óxido de cinc, óxido de calcio o litargirio, opcionalmente junto con cargas, como negro de humo, carbonato bórico y pigmentos. La cantidad de óxido metálico generalmente es de 1-15 partes en peso por 100 partes de fluorelastómero, prefiriéndose de 2 a 6 partes. La concentración de óxido metálico influye hasta cierto punto en la velocidad de vulcanización y por debajo del

25



1 intervalo preferido la velocidad de vulcanización puede
reducirse algunas veces indebidamente. Por encima del in-
tervalo preferido, las propiedades elásticas de un fluor-
elastómero curado son gradualmente reducidas y, por lo
5 tanto, es ventajoso no utilizar cantidades demasiado gran-
des de óxido metálico.

El óxido metálico sirve para un doble fin. Absor-
be ciertos materiales gaseosos y ácidos que son despren-
didos durante la vulcanización y pueden atacar químicamen-
te y debilitar al fluorelastómero. También proporciona es-
10 tabilidad frente al envejecimiento a largo plazo. El óxido
metálico puede mezclarse con un material fluorelastomérico
en forma libre o como complejo o quelato de óxido metálico
con agentes y ligandos orgánicos formadores de complejos
15 como poliéteres cíclicos, aminas, fosfinas, cetonas, alco-
holes, fenoles o ácidos carboxílicos.

El agente vulcanizante, por ejemplo, bifenol o hi-
droquinona se agrega en una proporción de 0,1 a 5,0 partes
por 100 partes de elastómero. La cantidad preferida es
20 aproximadamente 0,6 a 2 partes por 100 partes del elastó-
mero. Dentro de este intervalo preferido, se obtienen elas-
tómeros curados de buena calidad en la forma más eficiente
y económica.

La concentración del acelerante de vulcanización
25 está comprendida aproximadamente entre 0,1 y 2,0 partes por



- 7 -

1 100 partes del elastómero, calculada como ingrediente ac-
tivo. Así, cuando se utilizan adsorbatos de guanidina o
amidina sobre un material sólido inerte, se tiene en cuenta
la concentración de la guanidina o de la amidina y no la
5 del adsorbato. Análogamente, las sales de guanidina penta-
sustituídas se calculan en función de la guanidina libre.
Se ha encontrado para el catalizador preferido de este in-
vento, la 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina que la con-
centración óptima es alrededor de 0,6 partes por 100 par-
tes del elastómero, lo que corresponde a 0,9 partes por
10 100 partes del elastómero del adsorbato de guanidina/subs-
trato sólido en el que la guanidina se encuentra presente
en una proporción de 2:1.

15 Las composiciones fluorelastoméricas que contienen
los agentes reticulantes y los acelerantes de vulcaniza-
ción son curadas calentándolas durante un corto periodo de
tiempo a una temperatura suficiente y con frecuencia son
post-curadas calentando varias horas a una temperatura más
elevada. La temperatura de curado se mantiene normalmente
20 dentro del intervalo de 149-204°C aproximadamente y el tiem-
po de curado puede variar desde solamente 3 minutos a 30 mi-
nutos y más. El post-curado requiere temperaturas de unos
204-260°C. Generalmente se requieren varias horas a estas
elevadas temperaturas para post-curar un fluorelastómero,
25 oscilando el tiempo práctico entre 1 y 48 horas. Las tempe-

378325



1 raturas y tiempos de curado y post-curado no son críticas
y pueden utilizarse temperaturas más altas o más bajas y
tiempos más largos o más cortos según la formulación elás-
5 tomérica particular y la aplicación considerada para el
material vulcanizado. La técnica conoce todos estos fac-
tores y sabe como utilizarlos. Los fluorelastómeros son
curados en el equipo convencional, por ejemplo una prensa,
un molde o una cámara de vulcanización de un aparato de
extrusión. Para el post-curado se utiliza una estufa bien
10 ventilada.

El objeto del post-curado es estabilizar las dimen-
siones finales de una pieza fluorelastomérica manufactura-
da. Es sabido que los fluorelastómeros que son expuestos a
elevadas temperaturas de trabajo liberan gradualmente mate-
rias ácidas y pierden algo de peso. Este deterioro es máxi-
15 mo al principio y puede producir problemas, especialmente
en las zonas confinadas, dando lugar a pérdida de la forma
de la pieza fluorelastomérica y a la posible corrosión del
equipo en el que es utilizada. Después del tratamiento de
post-curado, el deterioro de las piezas fluorelastoméricas
20 manufacturadas se reduce considerablemente. La mayoría de
los procedimientos de la técnica anterior requieren un
post-curado cualquiera que sea la aplicación a que se des-
tine el fluorelastómero, ya que de otra forma no se puede
obtener una baja compresión permanente.
25



- 7

1 Es significativo que el proceso de curado de fluor-
elastómero del presente invento da buenos vulcanizados de
baja compresión permanente que pueden ser utilizados en mu-
chas aplicaciones incluso sin post-curado. Un fluorelastóme-
5 ro utilizado como revestimiento de manguera, por ejemplo,
que no se espera que sea expuesta a temperaturas elevadas,
puede ser curado totalmente con un compuesto aromático di-
hidroxílico en presencia de una guanidina pentasustituída
o de una amidina N,N,N'-trisustituída. En este caso no se
10 requiere post-curado.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento, dándose
se todas las partes, porcentajes y proporciones en peso,
salvo indicación en contrario.

Mezclado general y procedimiento de ensayo

15 Los ingredientes se mezclan en un molino de caucho
frío de dos cilindros hasta que se han combinado totalmen-
te. Se separan unas muestras del material para someterlas
a ensayo en un viscosímetro Mooney o en un reómetro de dis-
co oscilante (RDO). Otras muestras de ensayo son moldeadas
20 y curadas en una prensa a unos 163-168°C, durante 10 minu-
tos o a unos 188°C durante 5 minutos y después en una es-
tufa de aire a unos 232°C durante 24 horas. El ensayo de
prevulcanización Mooney se realiza de acuerdo con el méto-
do ASTM D-1646-63. Las propiedades de tensión/alargamiento
25 se miden a la temperatura ambiente según el método ASTM



1 D-412-66. La compresión permanente se determina según el
método ASTM D-395-61, Método B. La velocidad de vulcani-
zación de los materiales fluorelastoméricos se determina
5 mediante un reómetro de disco oscilante (RDO), que mide
la viscosidad relativa de un elastómero haciendo oscilar
un disco bicónico ranurado a lo largo de un arco mientras
se comprime fuertemente entre dos piezas de ensayo. La
fuerza de torsión requerida para hacer oscilar el disco
se registra como una medida de la viscosidad. La inicia-
10 ción del curado es indicada por el aumento de la viscosi-
dad. Se obtienen curvas de vulcanización en las que se re-
presentan las viscosidades (fuerza de torsión en dinas-cm)
en función del tiempo en minutos. La pendiente de la curva
en su punto más inclinado constituye una medida de la ve-
15 locidad de vulcanización.

La dureza se determina por el método ASTM D-676.

EJEMPLO 1

20 Un copolímero 60:40 de fluoruro de vinilideno/hexa-
fluorpropileno con una viscosidad Mooney (ML-4) de 63 se
mezcla con óxido magnésico, negro de humo, hidroquinona y
un acelerante de vulcanización; se cura durante 5 minutos
a unos 138°C en una prensa y se post-cura a unos 232°C du-
rante 24 horas. Se comparan la seguridad de procesado de
25 las composiciones, ilustrada por el ensayo de prevulcani-
zación Mooney; la velocidad de vulcanización, ilustrada por

378325



7 ABR

1 el ensayo RDO; y las propiedades de tensión/alargamiento
de los polímeros. Este ejemplo demuestra que la 2-dodecil-
1,1,3,3-tetrametilguanidina es un acelerante de la vulcani-
5 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina da una seguridad de
procesado considerablemente mayor, una velocidad de vulca-
nización más elevada y mejores propiedades de tensión/alar-
gamiento.

TABLA I

Composición del material elastomérico	Partes	
Fluorelastómero	100	100
Magnesia (Maglite Y)	15	15
Negro MT	20	20
Hidroquinona	0,8	0,8
15 Tetrametilguanidina sobre silicato cálcico (66 2/3 % de ingredien- te activo)	0,9	-
2-Dodecil-1,1,3,3-tetrametilguani- dina sobre silicato cálcico (66 2/3 % de ingrediente activo)	-	0,9
20 Ensayo de prevulcanización Mooney a unos 121°C		
Mínimo	56	24
Minutos para aumento de 10 puntos	5	29

25

378325



TABLA I (continuación)

Ensayo RDO a unos 188°C

<u>Minutos</u>	<u>Torsión, dinas-cm</u>	
2 1/2	11,3 x 10 ⁶	4,5 x 10 ⁶
5	45,2 x 10 ⁶	70 x 10 ⁶
10	79,1 x 10 ⁶	134 x 10 ⁶
15	87,1 x 10 ⁶	137 x 10 ⁶
20	90,4 x 10 ⁶	137 x 10 ⁶

Propiedades de tensión/alargamiento y dureza

Módulo a 100 %, kg/cm ²	84	96
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	101	147
Alargamiento a la ruptura, %	110	130
Dureza	75	85

EJEMPLO 2

En este ejemplo, se comparan las eficiencias de curado de la 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina y 1,5-diazabicyclo-[4.3.0]noneno-5 (una guanidina bicíclica). El fluorelastómero es un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluorpropileno 60:40, con una viscosidad Mooney (ML-4) de 35. El elastómero es curado en una prensa durante 10 minutos a unos 163°C y post-curado en una estufa durante 24 horas a unos 232°C.

Los resultados del ensayo de prevulcanización Mooney

378325



- 7

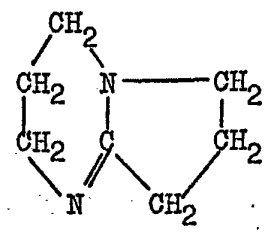
1
5
10

a 121°C, del ensayo RDO a 163°C, las propiedades de tensión/alargamiento y la compresión permanente se encuentra en la Tabla II. Puede observarse en estos valores que la 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina tiene una seguridad de procesamiento ligeramente mayor, una velocidad de vulcanización mayor y una compresión permanente menor que el 1,5-diazabicyclo-[4.3.0]-noneno-5, mientras que las propiedades de tensión/alargamiento del fluorelastómero curado con cualquiera de los acelerantes de vulcanización son aproximadamente iguales.

TABLA II

<u>Composición del material elastomérico</u>	<u>Partes</u>	
Fluorelastómero	100	100
Magnesia (Maglite D)	10	10
Negro MT	20	20
Hidroquinona	1	1
2-Dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina	0,6	-
1,5-Diazabicyclo [4,3,0]-noneno-5	-	0,6

15
20



25

378325



TABLA II (continuación)

		<u>Partes</u>	
	<u>Ensayo de prevulcanización Mooney a unos 121°C</u>		
	Mínimo	29	33
5	Minutos para un aumento de 10 puntos	12,5	7
	<u>Ensayo RDO a unos 163°C</u>		
	<u>Minutos</u>	<u>Torsión, dinas-cm</u>	
	1	4,5 x 10 ⁶	6,8 x 10 ⁶
10	5	11,3 x 10 ⁶	11,3 x 10 ⁶
	10	85,9 x 10 ⁶	39,5 x 10 ⁶
	15	106 x 10 ⁶	48,6 x 10 ⁶
	20	113 x 10 ⁶	53,1 x 10 ⁶
	<u>Propiedades de tensión /alargamiento y dureza</u>		
15	Módulo a 100 %, kg/cm ²	84	74
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	123	129
	Alargamiento a la ruptura, %	130	140
	Dureza, A	71	74
20	<u>Compresión permanente - B - (anillos tóricos de 25,4 x 3,53 mm)</u>		
	70 horas a unos 24°C	6	9
	70 horas a unos 204°C	29	41

EJEMPLO 3

En este caso se compara el comportamiento de la 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina en cinco materiales

378325



1
5
10
15
20
25

elastoméricos diferentes. En la Tabla III se utilizan las siguientes denominaciones:

Fluorelastómero 1 es un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluorpropileno 60:40 de viscosidad Mooney (ML-4) 63.

Fluorelastómero 2 es un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluorpropileno 60:40 de viscosidad Mooney (ML-4) 35.

Fluorelastómero 3 es un terpolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluorpropileno/tetrafluoretileno 45:30:25 de viscosidad Mooney (ML-4) 118.

Fluorelastómero 4 es un terpolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluorpropileno/tetrafluoretileno 45:30:25 de viscosidad Mooney (ML-4) 50.

Fluorelastómero 5 es un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluorpropileno 60:40 de viscosidad Mooney (ML-4) 170.

Todos los polímeros son curados durante 10 minutos a unos 168°C y post-curados en una estufa durante 24 horas a unos 232°C. Los datos comparativos, presentados en la Tabla III, indican que en todos los casos se obtienen buenas seguridades de procesado; que los materiales elastoméricos curan a velocidades satisfactorias y que los elastómeros curados tienen buenas propiedades de tensión/alargamiento y una baja compresión permanente.



TABLA III

<u>Comparación de materiales fluorelastoméricos</u>		<u>Partes</u>				
	Fluorelastómero 1	100	-	-	-	-
	Fluorelastómero 2	-	100	-	-	-
5	Fluorelastómero 3	-	-	100	-	-
	Fluorelastómero 4	-	-	-	100	-
	Fluorelastómero 5	-	-	-	-	100
	Magnesia (Maglite D)	4	4	4	4	4
	Negro MT	20	20	20	20	20
10	Hidroquinona	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	2-Dodecil-1,1,3,3-tetra- metilguanidina so- bre silicato cálcico (66 2/3 % de ingre- diente activo)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,6
	<u>Ensayo de prevulcanización Mooney a unos 121°C</u>					
15	Mínimo	24	18	21	42	83
	Minutos para un aumen- to de 10 puntos	28	19	29	33	10
	<u>Ensayo RDO a 168°C</u>					
	<u>Minutos</u>	<u>Torsión, dinas-cm</u>				
20	2 1/2	3,4 x 10 ⁶	9 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	6 x 10 ⁶	27 x 10 ⁶
	5	37 x 10 ⁶	87 x 10 ⁶	53 x 10 ⁶	40 x 10 ⁶	100 x 10 ⁶
	10	80 x 10 ⁶	97 x 10 ⁶	88 x 10 ⁶	91 x 10 ⁶	115 x 10 ⁶
	15	85 x 10 ⁶	101 x 10 ⁶	90 x 10 ⁶	96 x 10 ⁶	118 x 10 ⁶
	20	87 x 10 ⁶	102 x 10 ⁶	90 x 10 ⁶	96 x 10 ⁶	118 x 10 ⁶

25



7-A

TABLA III (continuación)

Propiedades de tensión/alargamiento y dureza		Partes				
	Módulo a 100 %, kg/cm ²	47	50	46	43	74
5	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	120	126	125	145	135
	Alargamiento, %	170	170	170	190	150
	Dureza, A	67	70	66	66	65
<u>Compresión permanente - B -</u> (anillos tóricos de 25,4 x 3,53 mm)						
10	70 horas a unos 24°C	6	6	7	7	3
	70 horas a unos 204°C	32	33	38	40	23

Una muestra de Fluorelastómero 5, que solamente ha sido curada en prensa durante 10 minutos a 168°C, pero no ha sido post-curada, se somete a un ensayo de compresión permanente con los siguientes resultados:

70 horas a unos 204°C - - - - 25

Esta experiencia indica que un fluorelastómero curado simplemente con hidroquinona en presencia de 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina tiene una baja compresión permanente, prácticamente idéntica a la de una muestra post-curada.

EJEMPLO 4

En este ejemplo, se comparan las vulcanizaciones de un fluorelastómero con hidroquinona y dos bifenoles dife-



1 rentes. El fluorelastómero es un copolímero de fluoruro
de vinilideno/hexafluorpropileno 60:40 de viscosidad
Mooney (ML-4) 63. El elastómero es curado en prensa du-
5 rante 10 minutos a 163°C y post-curado en una estufa du-
rante 24 horas a unos 232°C.

Bifenol A es un bifenol de fórmula general III,
donde el radical bifuncional A es isopropilideno.

Bifenol AF es un bifenol de fórmula general III,
donde el radical bifuncional A es hexafluorisopropilideno.

10 Los datos tabulados a continuación indican que ambos bi-
fenoles tienen una seguridad de procesado mucho mayor
que la hidroquinona pero dan velocidades de vulcaniza-
ción comparables y fluorelastómeros curados de propieda-
des de tensión/alargamiento y compresión permanente com-
15 parables.

TABLA IV

Composición de material fluorelastomérico	Partes		
Fluorelastómero	100	100	100
20 Magnesia (Maglite D)	10	10	10
Negro MT	20	20	20
2-Dodecil-1,1,3,3-tetra- metilguanidina	0,75	0,75	0,75
Hidroquinona	1	-	-
Bifenol AF	-	2	-
25 Bifenol A	-	-	2

378325



TABLA IV (continuación)

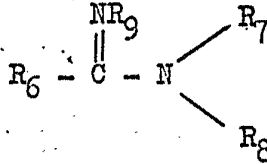
Ensayo de prevulcanización Mooney a unos 121°C		Partes		
	Mínimo	43	35	35
5	Mínutos para un aumento de 10 puntos	10	2 pun- tos/30 min.	2 pun- tos/30 min.
Ensayo RDO a unos 163°C		Torsión, dinas-cm		
	Mínutos			
	2 1/2	8 x 10 ⁶	7 x 10 ⁶	8 x 10 ⁶
10	5	17 x 10 ⁶	6 x 10 ⁶	6 x 10 ⁶
	10	85 x 10 ⁶	34 x 10 ⁶	18 x 10 ⁶
	15	131 x 10 ⁶	103 x 10 ⁶	98 x 10 ⁶
	20	130 x 10 ⁶	132 x 10 ⁶	141 x 10 ⁶
Propiedades de tensión/ alargamiento y dureza				
15	Módulo a 100 %, kg/cm ²	82	76	101
	Resistencia a la trac- ción, kg/cm ²	113	131	129
	Alargamiento a la rup- tura, %	120	140	110
20	Dureza, durómetro A	72	74	71
Compresión permanente - B - (anillos tóricos de 25,4 x 3,53 mm)				
	70 horas a unos 24°C	6	6	4
	70 horas a unos 204°C	29	35	37

25

378325



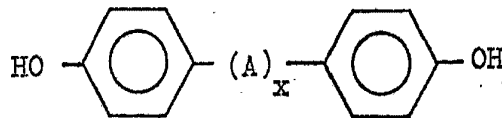
- 7 AB



1
5
donde cada uno de los radicales R_6 , R_7 , R_8 y R_9 pueden ser, independientemente, un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo de 1 a 20 átomos de carbono y dos radicales alquilo cualquiera pueden estar unidos para formar una estructura cíclica.

10
2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la proporción de óxido metálico es de 1 a 15 partes; la proporción de compuesto dihidroxílico aromático es de 0,1 a 5,0 partes; y la proporción del acelerante de vulcanización es de 0,1 a 2,0 partes; estando basadas todas las cantidades en 100 partes en peso del fluorelastómero.

15
3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto aromático dihidroxílico está seleccionado entre el grupo formado por dihidroxibencenos, dihidroxinaftalenos, dihidroxiantracenos y bifenoles de fórmula



25
donde A es un radical alifático, cicloalifático o aromático

378325

- 7 ABR



1 difuncional, de 1 a 10 átomos de carbono y opcionalmen-
te sustituido con un átomo de halógeno como mínimo, se-
leccionado entre cloro y flúor y x es 0 ó 1.

5 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3,
en el que el copolímero elastomérico de fluoruro de vini-
lideno está seleccionado entre el grupo formado por un
dipolímero con hexafluorpropileno, un dipolímero con clo-
rotrifluoretileno y un terpolímero con hexafluorpropile-
no y tetrafluoretileno.

10 5. Un procedimiento según la Reivindicación 3,
en el que el curado se efectúa calentando durante 3-30
minutos a una temperatura de 149-204°C aproximadamente.

15 6. Un procedimiento según la Reivindicación 4,
en el que el curado es seguido de calefacción a unos
204-260°C durante 1 a 48 horas.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE CURADO DE UN FLUORELASTOMERO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintisiete
páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 de Abril de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

- 27 -

378325