

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 228**

51 Int. Cl.:

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2019 PCT/US2019/053835**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2020 WO20086218**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2019 E 19794283 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024 EP 3870649**

54 Título: **Composición de copolímero fluorado**

30 Prioridad:

24.10.2018 US 201816169247

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

14.11.2024

73 Titular/es:

**AGC INC. (50.0%)
5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 1008405, JP y
AGC CHEMICALS AMERICAS INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ABE, MASATOSHI;
SPRICK, KATHERINE, M. y
TUCKER, RYAN, T.**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 987 228 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de copolímero fluorado

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente estadounidense No. 16/169,247 presentada el 24 de octubre de 2018, que es una continuación de la solicitud PCT No. PCT/JP2017/016436, presentada el 25 de abril de 2017, que se basa en y reivindica el beneficio de la prioridad de la solicitud de patente japonesa No. 2016-91886, presentada el 28 de abril de 2016 y la solicitud de patente japonesa No. 2016-172023 presentada el 2 de septiembre de 2016.

Campo de la divulgación

10 La siguiente divulgación se refiere a una composición de copolímero fluorado.

Antecedentes de la divulgación

15 Los plásticos de ingeniería tales como un poliéter éter cetona, un poliéter sulfona, un poliéter cetona cetona, etc. son excelentes en resistencia al calor, propiedades mecánicas, etc. y por lo tanto son ampliamente utilizados en diversos productos moldeados por inyección. Sin embargo, estos plásticos de ingeniería tienen dificultades en la resistencia al impacto a temperatura ordinaria o baja temperatura, y se desea la mejora de estos plásticos de ingeniería.

Resumen de la divulgación y ventajas

20 La presente divulgación proporciona una composición de copolímero fluorado que incluye una resina termoplástica A y un elastómero fluorado B dispersado dentro de la resina termoplástica A. La resina termoplástica A tiene una tensión de cizallamiento (τ_A) superior a 0.11 MPa cuando se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 243 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835. El elastómero fluorado B dispersado dentro de la resina termoplástica A tiene un tamaño medio de partícula dispersa inferior a $50 \mu\text{m}$, en donde la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B es superior a 0.35 cuando la viscosidad se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con la norma ASTM D3835.

30 La presente divulgación también proporciona un procedimiento para formar la composición de copolímero fluorado, tal como se divulga en las presentes reivindicaciones. El procedimiento incluye amasar en fusión la resina termoplástica A con el elastómero fluorado B de tal manera que el elastómero fluorado B se dispersa dentro de la resina termoplástica A con un tamaño medio de partícula dispersa inferior a $50 \mu\text{m}$. La resina termoplástica A tiene una tensión de cizallamiento (τ_A) superior a 0.11 MPa cuando se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 243 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.

35 La combinación de la resina termoplástica con una tensión de cizallamiento superior a 0.11 MPa y el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B da como resultado sinérgico que el compuesto de copolímero fluorado tenga una excelente resistencia al impacto, manteniendo al mismo tiempo la resistencia al calor, las propiedades mecánicas y la capacidad de moldearse deseadas. Ambos documentos EP-A-0589063 y EP-A-3214134 divulgan composiciones de termoplásticos y elastómeros que contienen flúor con buena resistencia al impacto.

Descripción detallada

40 La composición de copolímero fluorado de la presente divulgación incluye una resina termoplástica A y un elastómero fluorado B. La relación de volumen (A:B) entre la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B contenida en la composición de copolímero fluorado puede ser de 99:1 a 55:45. En determinadas realizaciones, la relación de volumen (A:B) es de 97:3 a 55:45, de 95:5 a 57:43, de 95:5 a 60:40, de 93:7 a 60:40, o de 90:10 a 65:35. En una realización, la relación de volumen (A:B) de la resina termoplástica A al elastómero fluorado B es de 90:10 a 65:35.

45 La relación de volumen (A:B) se obtiene mediante el siguiente procedimiento. Cada masa (g) de resina termoplástica A y elastómero fluorado B que debe amasarse en fusión (a introducir en una amasadora) en el momento de producir la composición de copolímero fluorado se divide por cada gravedad específica (g/cm^3) para obtener cada volumen (cm^3), y a partir de los respectivos volúmenes (cm^3) de resina termoplástica A y elastómero fluorado B, se calcula la relación de volumen (A:B) anterior. La gravedad específica es un valor a 23°C . Cada gravedad específica de la resina termoplástica A y del elastómero fluorado B puede medirse por un procedimiento de desplazamiento en agua (suspensión).

El total de los volúmenes de resina termoplástica A y elastómero fluorado B en la composición de copolímero fluorado es típicamente de al menos el 50%. En ciertas realizaciones, el total del volumen de resina termoplástica A y elastómero fluorado B en la composición de copolímero fluorado es del 60 al 99% o del 70 al 97% del volumen de la composición de copolímero fluorado. Los componentes opcionales, que forman colectivamente el volumen total de la composición de copolímero fluorado en combinación con la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B, se describen más adelante.

Cuando el total de los volúmenes de resina termoplástica A y elastómero fluorado B en la composición de copolímero fluorado es de al menos el 50%, se obtienen excelentes propiedades mecánicas tales como flexibilidad y resistencia mecánica. Cuando el total del volumen de resina termoplástica A y elastómero fluorado B en la composición de copolímero fluorado está en o cerca del rango superior anterior (por ejemplo, 99%), se obtiene una excelente resistencia al calor y excelentes propiedades mecánicas como flexibilidad y resistencia mecánica.

La composición de copolímero fluorado incluye el elastómero fluorado B dispersado dentro de la resina termoplástica A. El tamaño medio de las partículas del elastómero fluorado B dispersado (también denominado tamaño medio de las partículas dispersadas) dentro de la resina termoplástica A es inferior a 50 μm . En determinadas realizaciones, el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de menos de 40, menos de 30, menos de 20 o menos de 10, μm . Alternativamente, el tamaño medio de las partículas dispersas es de 0.1 a 50 μm . En ciertas realizaciones, el tamaño medio de las partículas dispersas es de 0.1 a 40, de 0.1 a 30, de 0.1 a 20, de 0.1 a 15, de 0.1 a 10, de 0.1 a 7, de 0.1 a 6, o de 0.1 a 3, μm . En una realización, el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a 15 μm . En otra realización, el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a 7 μm . En otra realización, el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a 6 μm . En otra realización, el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a 3 μm .

Además, puesto que el tamaño medio de las partículas dispersas es de 0.1 a 50 μm , generalmente no es necesario cizallar el elastómero fluorado B más de lo necesario en el paso de amasado de la masa fundida, como se describe más adelante. En otras palabras, el tamaño medio de las partículas dispersas de 0.1 a 50 μm preserva la estructura molecular mientras el elastómero fluorado B se dispersa en la resina termoplástica A. Así, al dispersarse en la resina termoplástica A mientras se asegura la flexibilidad del elastómero fluorado B, es posible impartir resistencia al impacto a la composición de copolímero fluorado, que era insuficiente solo con la resina termoplástica A, y producir así la composición de copolímero fluorado que tiene una resistencia al impacto mejorada.

El tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B se calcula seleccionando aleatoriamente 100 partículas y midiendo cada diámetro mediante observación por microscopía electrónica de barrido (SEM). El diámetro medio de las 100 partículas seleccionadas aleatoriamente es el tamaño medio calculado de las partículas dispersas del elastómero fluorado B.

Sin estar vinculado a ninguna teoría en particular, aunque no es necesario, se cree que una dispersión consistente del elastómero fluorado B dentro de la resina termoplástica A se obtiene seleccionando la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B de tal manera que una relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B es mayor que 0.35 cuando la viscosidad se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835. En otras palabras, cuando la combinación de la resina termoplástica A particular y el elastómero fluorado B tiene una relación de viscosidad superior a 0.35, se consigue una dispersión consistente del elastómero fluorado B, que tiene un tamaño medio de partícula dispersa inferior a 50 μm , dentro de la resina termoplástica A. Las personas con habilidades ordinarias en la materia aprecian que una dispersión consistente es beneficiosa para las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al impacto.

En ciertas realizaciones, la relación de viscosidad entre la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B es superior a 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.2, 1.3, 1.5 o 1.7. En otras realizaciones, la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B es de 0.35 a 1.7, de 0.5 a 1.5, de 0.7 a 1.3, de 0.9 a 1.3 o de 1.1 a 1.3. En determinadas realizaciones, la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B es de 0.35 a 1.7, y el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a 50 μm . En otras realizaciones, la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B es de 1.1 a 1.3 y el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a 15 μm o de 0.1 a 7 μm .

Aunque no es necesario, el módulo de flexión de la composición de copolímero fluorado es típicamente de 1,000 a 3,700 MPa. Alternativamente, el módulo de flexión de la composición de copolímero fluorado puede ser de 1,300 a 3,500 MPa, de 1,500 a 3,400 MPa, o de 1,700 a 3,300 MPa. Cuando la composición de copolímero fluorado tiene un módulo de flexión de 1,000 a 3,700 MPa, el elastómero fluorado B en la composición de copolímero fluorado no está reticulado o sustancialmente no está reticulado, a pesar del hecho de que el elastómero fluorado B puede ser capaz de estar reticulado. Así, en las realizaciones en las que el

ES 2 987 228 T3

módulo de flexión de la composición de copolímero fluorado es típicamente de 1,000 a 3,700 MPa, la composición de copolímero fluorado se forma comúnmente en ausencia de un reticulante o coagente de reticulación. El módulo de flexión de la composición de copolímero fluorado se mide de acuerdo con ASTM D790.

- 5 Además del excelente módulo de flexión de la composición de copolímero fluorado, la composición de copolímero fluorado también puede tener un excelente alargamiento a la tracción. En particular, el alargamiento a la tracción de la composición de copolímero fluorado puede ser superior al 120% cuando se mide de acuerdo con ASTM D638-14 a 200°C. En determinadas realizaciones, el alargamiento a la tracción puede ser superior al 140%, 160%, 180% o incluso 200%. El excelente alargamiento a la tracción de la composición de copolímero fluorado da lugar a que la composición de copolímero fluorado sea adecuada para usar una amplia variedad de aplicaciones (por ejemplo, desde aplicaciones aeroespaciales hasta aplicaciones de electrónica de consumo, y desde aplicaciones de automoción hasta aplicaciones de electrodomésticos), que se describen más adelante.

En ciertas realizaciones, la composición de copolímero fluorado satisface la siguiente fórmula.

- 15 $CR_{1/2-B} / CR_{1/2-A} < 0.9$,

en la que $CR_{1/2-B}$ es el tiempo (min) para alcanzar el máximo del pico exotérmico derivado de la cristalización del elastómero fluorado B bajo control isotérmico a 315 °C en atmósfera de nitrógeno. Y, donde $CR_{1/2-A}$ es el tiempo (minutos) para alcanzar el máximo del pico exotérmico derivado de la cristalización de la resina termoplástica A bajo control isotérmico a 315 °C en una atmósfera de nitrógeno.

- 20 (Resina termoplástica A)

La resina termoplástica A es al menos un tipo de resina termoplástica resistente al calor moldeable por fusión seleccionada del siguiente grupo A. Grupo A: un poliarilato, una poliéter sulfona, una poliarilsulfona, una poliamida aromática, una poliéter amida aromática, una poliéter imida aromática, un polisulfuro de fenileno, una poliaril éter cetona, una poliamidaimida y un poliéster de cristal líquido.

- 25 Como resina termoplástica A puede utilizarse un tipo, o dos o más tipos. En otras palabras, la resina termoplástica A puede incluir una o dos o tres o cuatro, etc., resinas termoplásticas con cada resina termoplástica incluida siendo referida colectivamente como resina termoplástica A. Típicamente, la resina termoplástica A incluye solo un tipo de resina termoplástica.

- 30 La resina termoplástica A es típicamente al menos un tipo de resina termoplástica resistente al calor seleccionada del grupo que consiste en poliaril éter cetona (PAEK), poliéter sulfona (PES), poliéter amida aromática y poliaril sulfona. Como poliaril éter cetona se prefiere una poliéter cetona (PEK), una poliéter éter cetona (PEEK) o una poliéter cetona cetona (PEKK). En ciertas realizaciones, la resina termoplástica A es una PAEK. En otras realizaciones, la resina termoplástica A es PEEK. En otras realizaciones, la resina termoplástica A es PES. En una realización, la resina termoplástica A es una combinación de PEEK, PAEK y PES.

- 35 El punto de fusión de la resina termoplástica A es típicamente de 200 a 430°C. Alternativamente, el punto de fusión de la resina termoplástica A es de 250 a 400°C, o de 280 a 380°C.

- 40 Cuando el punto de fusión está al menos por encima de 200°C, típicamente es posible mantener la excelente resistencia al calor mostrada por la composición de copolímero fluorado. Cuando el punto de fusión es como máximo de 430°C, es típicamente posible suprimir el deterioro de las propiedades físicas debido a la descomposición térmica del elastómero fluorado B en el momento del amasado en fusión. También es posible mantener las características del elastómero fluorado tales como la flexibilidad, la resistencia al impacto, la resistencia química, etc.

El índice de flujo de fusión (MFR) de la resina termoplástica A es típicamente de 0.1 a 300 g/10 min. Alternativamente, el MFR puede ser de 1 a 100 g/10 min o de 3 a 70 g/10 min.

- 45 Cuando el MFR es de al menos 0.1 g/10 min se obtiene típicamente una composición moldeable por fusión que no presenta rugosidad en apariencia. Cuando el índice de flujo de fusión (MFR) es como máximo 300 g/10 min, será buena la dispersabilidad en la composición de resina termoplástica A y el elastómero fluorado B, y como resultado, típicamente las propiedades mecánicas y la resistencia al calor son excelentes.

- 50 El MFR se mide de acuerdo con ASTM D3307 donde se mide la masa (g) de la resina que fluye en 10 minutos desde una boquilla de un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm bajo una carga de 49N (5 kg) a 372°C, y el valor obtenido se adopta como MFR (g/10 minutos).

Como resina termoplástica A puede utilizarse una resina termoplástica disponible comercialmente que sea resistente al calor, o puede producirse a partir de diversas materias primas utilizando procedimientos conocidos.

5 Aunque la resina termoplástica A puede incluir una amplia variedad de polímeros, ciertos polímeros no son adecuados para su uso como resina termoplástica A. En particular, la resina termoplástica A de la presente divulgación requiere que la resina termoplástica A tenga una tensión de cizallamiento (τ_A) de más de 0.11 MPa cuando se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 243 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835. Sin vincularse a ninguna teoría en particular, se cree que la resina termoplástica A con una tensión de cizallamiento de más de 0.11 MPa mejora significativamente la resistencia al impacto de la composición de copolímero fluorado, en particular cuando el elastómero fluorado B se dispersa dentro de la resina termoplástica A a un tamaño medio de partícula dispersa de menos de $50 \mu\text{m}$. En otras palabras, como se ha descrito anteriormente, PAEK y/o PEEK es una resina termoplástica A adecuada y típica; sin embargo, no todas las formas o grados de PAEK y PEEK son adecuados. Por ejemplo, los grados de PAEK con una tensión de cizalla superior a 0.11 MPa (medido según el procedimiento anterior) no son adecuados, porque darían lugar a una composición de copolímero fluorado convencional con una resistencia al impacto inferior. Se cree que la tensión de cizalla es una propiedad crítica de la resina termoplástica A, que se correlaciona directamente con la resistencia al impacto de la composición de copolímero fluorado cuando el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es inferior a $50 \mu\text{m}$.

20 En ciertas realizaciones, la resina termoplástica A tiene una tensión de cizallamiento de 0.11 MPa a 0.4MPa. Alternativamente, la resina termoplástica A puede tener una tensión de cizallamiento de 0.11 a 0.4, de 0.13 a 0.4, de 0.15 a 0.35, de 0.2 a 0.35, de 0.2 a 0.3, de 0.23 a 0.3, de 0.26 a 0.3, o aproximadamente 0.27, MPa.

25 En ciertas realizaciones, la resina termoplástica A puede tener una tensión de cizallamiento de 0.11 a 0.4 MPa o de 0.2 a 0.3 MPa, y el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a $15 \mu\text{m}$ o de 0.1 a $7 \mu\text{m}$. En estas realizaciones, la resina termoplástica A puede ser PEEK o PAEK. Además, en estas realizaciones, la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B puede ser de 0.35 a 1.7. La composición de copolímero fluorado de cada una de estas realizaciones presenta una excelente resistencia al impacto. En estas realizaciones, la relación entre la tensión de cizallamiento de la resina termoplástica A y la tensión de cizallamiento del elastómero fluorado B puede ser superior a 0.7. Alternativamente, la relación entre la tensión de cizalla de la resina termoplástica A y la tensión de cizalla del elastómero fluorado B puede ser de 1.4 a 2.3.

30 (Elastómero fluorado B)

35 El elastómero fluorado B es un copolímero elástico fluorado que comprende unidades derivadas de al menos un tipo de monómero (en lo sucesivo denominado también "el monómero (MB1)") seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), fluoruro de vinilideno (VdF) y clorotrifluoroetileno (CTFE). Por "unidades derivadas de un monómero" se entienden las unidades formadas por la polimerización del monómero. Las unidades derivadas de un monómero pueden ser unidades formadas directamente por la reacción de polimerización del monómero o pueden ser unidades convertidas en otra estructura mediante el tratamiento del polímero o de la unidad.

40 Como elastómero fluorado B puede utilizarse un tipo de elastómero fluorado, o pueden utilizarse dos o más tipos. En otras palabras, el elastómero fluorado B puede incluir uno, dos, tres o cuatro elastómeros fluorados, refiriéndose colectivamente a cada elastómero fluorado incluido como elastómero fluorado B. Típicamente, el elastómero fluorado B incluye solo un tipo de elastómero fluorado.

45 El elastómero fluorado B puede ser un copolímero elástico fluorado compuesto únicamente de dos o tres tipos de unidades seleccionadas del grupo que consiste en unidades basadas en TFE (en lo sucesivo denominadas también "unidades TFE"; lo mismo se aplica a las demás unidades), unidades HFP, unidades VdF y unidades CTFE, o puede ser un copolímero elástico fluorado compuesto de al menos un tipo de unidades basadas en el monómero (MB1) y el siguiente monómero (MB2) copolimerizable con el monómero (MB1).

50 El monómero (MB2) es al menos un tipo de monómero seleccionado del grupo que consiste en etileno (E), propileno (P), un éter de perfluoro(alquil vinilo) (PAVE), fluoruro de vinilo (VF), 1,2- difluoroetileno (DiFE), 1,1,2-trifluoroetileno (TrFE), 3,3,3-trifluoro-1-propileno (TFP), 1,3,3,3-tetrafluoropropileno y 2,3,3,3-tetrafluoropropileno.

Aquí, PAVE es un compuesto representado por la siguiente fórmula (I) y específicamente puede utilizarse éter de perfluoro(metil vinilo) (PMVE), éter de perfluoro(etil vinilo) (PEVE), éter de perfluoro(propil vinilo) (PPVE) o éter de perfluoro(butil vinilo) (PBVE).



55 donde R^F es un grupo perfluoroalquilo lineal o ramificado de C1-8.

El elastómero fluorado B puede tener al menos un tipo de unidad derivada de otro monómero (en lo sucesivo denominado también "el monómero (MB3)") distinto del monómero (MB1) y del monómero (MB2), que es copolimerizable con el monómero (MB1), por lo que el copolímero pasa a ser un copolímero elástico.

5 En todas las unidades que constituyen el elastómero fluorado B, las unidades derivadas del monómero (MB3) se incluyen típicamente en cantidad no superior al 20 % molar. Alternativamente, la cantidad de unidades incluidas en el elastómero fluorado B derivadas del monómero (MB3) es como máximo 5 % molar. Por supuesto, el elastómero fluorado B puede estar libre de (es decir, no incluir) unidades derivadas del monómero (MB3). En una realización, el elastómero fluorado B incluye únicamente unidades derivadas de los monómeros (MB1) y (MB2) y, por lo tanto, no incluye unidades derivadas del monómero (MB3).

10 Típicamente, el 100 % molar de todas las unidades que constituyen el elastómero fluorado B están compuestas por dos o tres tipos de unidades derivadas del monómero (MB1), o compuestas por al menos un tipo de unidad derivada del monómero (MB1) y al menos un tipo de unidades derivadas del monómero (MB2). Sin embargo, se permite contener unidades distintas de los monómeros (MB1) y (MB2) como impurezas, etc.

15 El elastómero fluorado B puede ser un copolímero que contiene TFE/P (es decir, un copolímero que comprende unidades TFE y unidades P; aquí, la proporción del total de las unidades respectivas conectadas por "/", es decir, en el caso de un copolímero que contiene TFE/P, el total de unidades TFE y unidades P, que ocupan en el total de todas las unidades, es típicamente de al menos 50 % molar; lo mismo se aplica a otros "copolímeros que contienen"), un copolímero que contiene HFP/VdF, o un copolímero que contiene TFE/PAVE.

20 Típicamente, el copolímero TFE/PAVE no incluye un copolímero que, aunque tenga unidades TFE y unidades PAVE, contenga además unidades P o unidades VdF. Además, típicamente el copolímero que contiene HFP/VdF no incluye un copolímero que, aunque tenga unidades HFP y unidades VdF, contenga además unidades P.

25 El copolímero que contiene TFE/P puede ser TFE/P (es decir, un copolímero que comprende unidades TFE y unidades P; lo mismo se aplica a otros), TFE/P/VF, TFE/P/VdF, TFE/P/E, TFE/P/TFP, TFE/P/PAVE, TFE/P/1,3,3,3-tetrafluoropropeno, TFE/P/2,3,3,3-tetrafluoropropeno, TFE/P/TrFE, TFE/P/DiFE, TFE/P/VdF/TFP o TFE/P/VdF/PAVE. En una realización, el copolímero que contiene TFE/P es TFE/P (es decir, no incluye unidades distintas de TFE y P).

30 El copolímero que contiene HFP/VdF puede ser HFP/VdF, TFE/VdF/HFP, TFE/VdF/HFP/TFP, TFE/VdF/HFP/PAVE, VdF/HFP/TFP o VdF/HFP/PAVE. En una realización, el copolímero que contiene HFP/VdF es HFP/VdF.

El copolímero que contiene TFE/PAVE puede ser TFE/PAVE, TFE/PMVE o TFE/PMVE/PPVE. En una realización, el copolímero que contiene TFE/PAVE es TFE/PAVE.

35 Como elastómero fluorado B, además del copolímero que contiene TFE/P descrito anteriormente, pueden utilizarse el copolímero que contiene HFP/VdF y el copolímero que contiene TFE/PAVE, TFENdF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno, VdF/PAVE, VdF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno o E/HFP.

40 Entre los descritos anteriormente, el elastómero fluorado B incluye típicamente al menos un copolímero que contiene TFE/P, el copolímero que contiene HFP/VdF o el copolímero que contiene TFE/PAVE. En una realización, el elastómero fluorado B se selecciona como TFE/P debido a su excelente estabilidad térmica durante el amasado en fusión, las propiedades de transporte estables en el momento del amasado en fusión y su capacidad para evitar la decoloración y la formación de espuma durante el moldeo.

Las composiciones de estos elastómeros se encuentran preferentemente dentro de los siguientes rangos, desde el punto de vista de contribuir fácilmente a la flexibilidad de la composición de copolímero fluorado.

45 TFE/P (es decir, la relación molar de unidades TFE a unidades P; las siguientes relaciones son igualmente relaciones molares) es típicamente 30-80:70-20. Alternativamente, la relación de unidades TFE a unidades P puede ser de 40-70:60-30 o de 60-50:40-50. En TFE/P/VF, la relación TFE:P:VF es típicamente de 30-60:60-20:0.05-40 o de 30-60:60-20:0.05-40. En TFE/P/E, la relación de TFE:P:E es típicamente de 20-60:70-30:0.05-40. En TFE/P/TFP, la relación TFE:P:TFP es típicamente 30-60:60-30:0.05-20. En TFE/P/PAVE, la relación TFE:P:PAVE es típicamente 40-70:60-29.95:0.05-20. En TFE/P/1,3,3,3-tetrafluoropropeno, la relación TFE:P:1,3,3,3-tetrafluoropropeno es típicamente 30-60:60-20:0.05-40. En TFE/P/2,3,3,3-tetrafluoropropeno, la relación TFE:P:2,3,3,3-tetrafluoropropeno es típicamente 30-60:60-20:0.05-40. En TFE/P/TrFE, la relación TFE:P:TrFE es típicamente 30-60:60-20:0.05-40. En TFE/P/DiFE, la relación TFE:P:DiFE es típicamente 30-60:60-20:0.05-40. En TFE/P/VdF/TFP, la relación TFE:P:VdF:TFP es típicamente 30-60:60-20:0.05-40:0.05-20. En TFE/P/VdF/PAVE, la relación TFE:P:VdF:PAVE es típicamente 30-70:60-20:0.05-40:0.05-20. En HFP/VdF, la relación HFP:VdF es típicamente 99-5:1-95. En TFE/VdF/HFP, la relación TFE:VdF:HFP es típicamente 20-40:1-40:20-40. En TFE/VdF/HFP/TFP, la relación TFE:VdF:HFP:TFP es típicamente 30-

ES 2 987 228 T3

- 60:0.05-40:60-20:0.05-20. En TFE/V dF/HFP/PAVE, la relación TFE:VdF:HFP:PAVE es típicamente 30-70:60-20:0.05-40:0.05-20. En VdF/HFP/TFP, la relación VdF:HFP:TFP es típicamente 1-90:95-5:0.05-20. En VdF/HFP/PAVE, la relación VdF:HFP:PAVE es típicamente 20-90:9.95-70:0.05-20. En TFE/PAVE, la relación TFE:PAVE es típicamente 40-70:60-30. En TFE/PMVE, la relación TFE:PMVE es típicamente 40-70:60-30. En TFE/PMVE/PPVE, la relación TFE:PMVE:PPVE es típicamente 40-70:3-57:3-57. En TFE/VdF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno, la relación TFE:VdF:2,3,3,3-tetrafluoropropeno es típicamente 1-30:30-90:5-60. En VdF/PAVE, la relación VdF:PAVE es típicamente 3-95:97-5. En VdF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno, la relación VdF:2,3,3,3-tetrafluoropropeno es típicamente 30-95:70-5. En E/HFP, la relación E:HFP es típicamente 40-60:60-40.
- 5
- 10 El contenido de flúor en el elastómero fluorado B es típicamente de 50 a 74 % en masa, o de 55 a 70, de 57 a 60 % en masa. Cuando el elastómero fluorado B es TFE/P, el contenido de flúor es típicamente de 66 a 71 % en masa. Cuando el elastómero fluorado B es HFP/VdF, el contenido de flúor es típicamente de 66 a 70 % en masa.
- 15 Cuando el contenido de flúor del elastómero fluorado B es como mínimo el 50 % en masa anterior, se obtendrá una excelente resistencia al calor y resistencia química. Cuando el contenido sea como máximo del 74 % en masa, aumentará la flexibilidad de la composición de copolímero fluorado.
- 20 El contenido de flúor representa la proporción de la masa de átomos de flúor con respecto a la masa total de todos los átomos que constituyen el elastómero fluorado B. El análisis del contenido de flúor se lleva a cabo obteniendo las relaciones molares de las unidades respectivas en el copolímero fluorado, a partir de mediciones de RMN de fusión y de la medición del contenido total de flúor.
- 25 El peso molecular medio en número del elastómero fluorado B es típicamente de 10,000 a 1,500,000, de 20,000 a 1,000,000, de 20,000 a 800,000 o de 50,000 a 600,000. Cuando el peso molecular medio en número es al menos el valor límite inferior anterior, la resistencia mecánica del cuerpo moldeado será buena. Cuando el peso molecular medio en número es como máximo el valor límite superior anterior, el elastómero fluorado B tendrá una alta fluidez, de modo que su dispersión en la resina termoplástica A será buena, y aumentará la flexibilidad de la composición de copolímero fluorado.
- 30 La viscosidad Mooney (ML1+10, 121°C.) del elastómero fluorado B es típicamente de 20 a 200, de 30 a 150 o de 40 a 120.
- 30 La viscosidad de Mooney es un índice del peso molecular y puede medirse de conformidad con JIS K6300-1:2000. Cuanto mayor sea este valor, mayor será el peso molecular, y cuanto menor sea este valor, menor será el peso molecular. Cuando la viscosidad Mooney está dentro del rango de 20 a 200, la composición de copolímero fluorado será excelente en propiedades mecánicas y capacidad de moldearse.
- 35 Como medida de viscosidad alternativa, el elastómero fluorado B también puede tener una viscosidad superior a 2,000 Pa s cuando se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s⁻¹ y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.
- 40 El diámetro medio en número de partículas del elastómero fluorado B antes del amasado en fusión es típicamente como máximo de 10 mm. Las partículas con este diámetro también pueden denominarse "miga". Alternativamente, el diámetro medio en número de partículas del elastómero fluorado B antes del amasado en fusión es como máximo de 8 mm o como máximo de 6 mm. Cuando se encuentra dentro del rango anterior, la transportabilidad mediante tornillos durante el amasado en fusión será buena. El diámetro promedio en número de las partículas del elastómero fluorado (B) antes del amasado en fusión es el que se obtiene seleccionando aleatoriamente 100 partículas mediante un microscopio óptico, midiendo sus diámetros de partícula y calculando un valor medio.
- 45 En ciertas realizaciones, el elastómero fluorado B es TFE/P. La resina termoplástica A puede tener una tensión de cizallamiento de 0.11 a 0.4 MPa o de 0.2 a 0.3 MPa, y el tamaño medio de las partículas dispersas del elastómero fluorado B es de 0.1 a 15 µm o de 0.1 a 7 µm. En estas realizaciones, la resina termoplástica A puede ser PAEK o PEEK. Además, en estas realizaciones, la relación de viscosidad entre la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B puede ser de 0.35 a 1.7. La composición de copolímero fluorado de cada una de estas realizaciones exhibe una excelente resistencia al impacto.
- 50 En determinadas realizaciones, la relación entre la tensión de cizallamiento de la resina termoplástica A y la tensión de cizallamiento del elastómero fluorado B puede ser superior a 0.7. Alternativamente, la relación entre la tensión de cizallamiento de la resina termoplástica A y la tensión de cizallamiento del elastómero fluorado B puede ser superior a 0.8, 1.0, 1.2 o 1.4. Alternativamente, la relación puede ser de 0.7 a 2.3, de 0.9 a 2.3, de 1.1 a 2.3, de 1.4 a 2.3 o de 1.6 a 2.0.
- 55 (Preparación del elastómero fluorado B)

El elastómero fluorado B puede producirse copolimerizando al menos un tipo del monómero (MB1) y, según el caso, uno o ambos monómeros (MB2) y (MB3).

5 El procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento de polimerización en emulsión, un procedimiento de polimerización en solución, un procedimiento de polimerización en suspensión, un procedimiento de polimerización a granel, etc. Normalmente se utiliza un procedimiento de polimerización en emulsión para polimerizar monómeros en presencia de un medio acuoso y un emulsionante, ya que de este modo es fácil ajustar el peso molecular medio en número del copolímero fluorado o la composición de copolímero, y la productividad será excelente.

10 En el procedimiento de polimerización en emulsión se puede obtener un látex de un elastómero mediante un paso (paso de polimerización en emulsión) de polimerización (polimerización en emulsión) de un componente monómero que comprende los monómeros descritos anteriormente en presencia de un medio acuoso, un emulsionante y un iniciador de polimerización por radicales libre. En el paso de polimerización en emulsión, puede añadirse un agente de ajuste del pH.

(Otros componentes)

15 La composición de copolímero fluorado puede incluir opcionalmente otros componentes, además de la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B.

Otros componentes pueden ser aditivos como un material de relleno, un plastificante, un retardante de llama, etc.

Uno de estos aditivos puede ser utilizado solo, o dos o más de ellos pueden ser utilizados en combinación.

20 En el caso de que se incluyan otros componentes en la composición de copolímero fluorado, el total de los volúmenes de dichos componentes no suele superar el 50% del volumen de la composición de copolímero fluorado. Alternativamente, los volúmenes totales de los otros componentes pueden ser de 1 a 40 % en volumen o de 3 a 30 % en volumen.

Los rellenos como otros componentes pueden ser rellenos inorgánicos, etc.

25 Los rellenos inorgánicos pueden ser CaCO_3 , SiO_2 , TiO_2 , BaSO_4 , ZnO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, talco, mica, negro de humo, carbón blanco, arcilla, nanotubos de carbono, fibras de vidrio, fibras de carbono, etc.

30 El negro de humo puede utilizarse sin limitación siempre que se utilice como relleno para un caucho de fluorocarbono. Algunos ejemplos específicos son el negro de horno, el negro de acetileno, el negro térmico, el negro de canal, el grafito, etc. Cuando los otros componentes incluyen negro de humo, normalmente el negro de humo es negro de horno. El negro de horno incluye carbono HAF-LS, carbono HAF, carbono HAF-HS, carbono FEF, carbono GPF, carbono APF, carbono SRF-LM, carbono SRF-HM, carbono MT, etc., y entre ellos se utiliza típicamente el carbono MT.

35 En un caso en el que la composición de copolímero fluorado contiene negro de humo, el contenido de negro de humo es típicamente de 1 a 50 partes en masa o de 3 a 20 partes en masa, basado en 100 partes en masa de elastómero fluorado B. Cuando el contenido de negro de humo es de al menos 1 parte en masa, aunque no es necesario, un producto reticulado obtenido por reticulación de la composición de copolímero fluorado será excelente en resistencia debido al efecto de refuerzo por la incorporación de negro de humo. Además, cuando el contenido de negro de humo es como máximo de 50 partes en masa, la elongación del producto reticulado también será excelente. Así, cuando el contenido de negro de humo es de 1 a 50 partes en masa, el equilibrio
40 entre la resistencia y el alargamiento del producto reticulado será bueno.

En un caso en el que la composición de copolímero fluorado contiene un relleno distinto del negro de humo, el contenido de este es típicamente de 5 a 200 partes en masa, o de 10 a 100 partes en masa, basado en 100 partes en masa de elastómero fluorado B.

45 Como material de relleno puede utilizarse al menos un tipo por separado y puede utilizarse negro de humo y otro material de relleno en combinación. En un caso en el que el producto moldeado contiene negro de humo y otro relleno, el contenido de este es típicamente de 1 a 100 partes en masa, o de 3 a 50 partes en masa, basado en 100 partes en masa de elastómero fluorado B.

50 Plastificantes y retardantes de llama como otros componentes no están particularmente limitados, y pueden emplearse plastificantes y retardantes de llama conocidos. Como plastificantes pueden utilizarse ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido adípico, etc. Como retardantes de llama pueden usarse hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, trióxido de antimonio, antimonato de sodio, pentóxido de antimonio, compuestos de fosfaceno, ésteres de ácido fosfórico, polifosfato de amonio, polifosfato de melamina,

melam melem, fósforo rojo, compuestos de molibdeno, compuestos de borato, PTFE, etc. y se prefieren trióxido de antimonio; ésteres de ácido fosfórico, como fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, fosfato de cresilfenilo, fosfato de 2-etilhexil difenilo y otros ésteres aromáticos de ácido fosfórico; y PTFE, que es un agente antigoteo que forma una estructura fibrilar en la resina.

5 [Procedimiento para producir una composición de copolímero fluorado]

La presente divulgación también proporciona un procedimiento para producir la composición de copolímero fluorado. El procedimiento incluye un paso de amasado en fusión de la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B (en lo sucesivo denominada "paso de amasado en fusión").

10 En el caso de incorporar otros componentes a la composición de copolímero fluorado, los otros componentes pueden añadirse en el paso de amasado en fusión de la resina termoplástica A y del elastómero fluorado B, o pueden añadirse después del amasado en fusión de la resina termoplástica A y del elastómero fluorado B.

15 En el paso de amasado en fusión, el amasado en fusión se lleva a cabo ajustando la relación de volumen (A:B) entre la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B para que sea de 99:1 a 55:45. Esta relación de volumen (A:B) puede ser alternativamente de 95:5 a 57:43, de 95:5 a 60:40, de 93:7 a 60:40, o de 90:10 a 65:35.

Cuando la relación de volumen (A:B) está dentro de 99:1 a 55:45, típicamente no habrá rugosidad visual aparente en la hebra obtenible en el momento del amasado en fusión y, como resultado, las pellas obtenibles del amasado en fusión serán excelentes en capacidad de moldearse en fusión.

20 Además, cuando la resina termoplástica A está contenida dentro del intervalo de volumen anterior, pueden obtenerse propiedades mecánicas y resistencia al calor excelentes. Cuando el elastómero fluorado B está contenido dentro del intervalo de volumen anterior se puede obtener una excelente flexibilidad y también es posible evitar la rugosidad en la superficie del producto moldeado.

25 Como aparato a utilizar en el paso de amasado en fusión es posible utilizar un aparato conocido que tenga una función de amasado en fusión. Por ejemplo, puede utilizarse una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo provista de un tornillo con un alto efecto de amasado. Como ejemplo, puede utilizarse un mezclador Laboplastmill (fabricado por Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.).

30 En cuanto al procedimiento de suministro de resina termoplástica A y elastómero fluorado B al aparato que tiene una función de amasado en fusión, la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B pueden mezclarse previamente, y la mezcla obtenida puede suministrarse al aparato que tiene una función de amasado por fusión, o la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B pueden suministrarse por separado al aparato que tiene una función de amasado por fusión.

35 Además, en el caso de incorporar otros componentes como componentes opcionales en la composición de copolímero fluorado, dichos otros componentes pueden mezclarse previamente con una de las resinas termoplásticas A y el elastómero fluorado B, y la mezcla puede suministrarse al aparato que tiene función de amasado en fusión. O tales otros componentes pueden suministrarse al aparato separadamente de la resina termoplástica A y del elastómero fluorado B. Además, como se ha descrito anteriormente, estos otros componentes pueden añadirse después de que la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B se hayan amasado en fusión.

40 La temperatura de amasado en el paso de amasado en fusión puede seleccionarse basándose en el tipo particular de resina termoplástica A y elastómero fluorado B. Típicamente, la temperatura de amasado es de 220 a 480°C, de 280 a 450°C, de 290 a 420°C, o de 300 a 400°C.

45 La velocidad de cizallamiento de extrusión en el paso de amasado por fusión se selecciona en función de la viscosidad de fusión de los componentes que se van a amasar en fusión a la temperatura de amasado en el paso de amasado en fusión anterior. Típicamente, la velocidad de cizallamiento de extrusión en el paso de amasado en fusión es de 3 a 2,500 s⁻¹, de 10 a 2,000 s⁻¹, o de 15 a 1,500 s⁻¹.

En el paso de amasado en fusión, el tiempo de permanencia en el aparato que tiene una función de amasado en fusión del objeto a amasar en fusión, es típicamente de 10 a 290 segundos, de 20 a 240 segundos, o de 30 a 210 segundos.

50 En el procedimiento para producir una composición de copolímero fluorado, el paso de amasado en fusión se lleva a cabo de manera que el elastómero fluorado B se dispersa en la resina termoplástica A en forma de partículas con un diámetro medio de partícula dispersa de 0.1 a 50 µm.

Es posible dispersar el elastómero fluorado B en la resina termoplástica A y conseguir un diámetro medio de partícula dispersa de 0.1 a 50 µm ajustando adecuadamente la temperatura de amasado, la velocidad de cizallamiento de extrusión y el tiempo de permanencia en el aparato en el paso de amasado en fusión.

5 Además, el paso de amasado en fusión se realiza normalmente en ausencia de un agente reticulante o auxiliar de reticulación. "Realizada en ausencia de un agente reticulante o auxiliar de reticulación" significa que el paso de amasado en fusión se realiza sin permitir que el elastómero fluorado B de la composición de copolímero fluorado se reticule sustancialmente. Si el elastómero fluorado B de la composición de copolímero fluorado está sustancialmente reticulado o no, puede confirmarse mediante el valor del módulo de flexión de la composición de copolímero fluorado. Si el elastómero fluorado B está sustancialmente reticulado, se pierde la flexibilidad del
10 copolímero elástico fluorado, por lo que el módulo de flexión de la composición de copolímero fluorado supera los 3,700 MPa.

Llevando a cabo el paso de amasado en fusión sustancialmente en ausencia de un agente reticulante y de un auxiliar de reticulación, es posible asegurar la flexibilidad del elastómero fluorado B en la composición de copolímero fluorado, y mejorar la resistencia al impacto de la composición de copolímero fluorado.

15 Como se ha descrito anteriormente, mediante amasado en fusión de resina termoplástica A y elastómero fluorado B, y otros componentes si se incluyen, se puede obtener una composición de copolímero fluorado que incluye resina termoplástica A y elastómero fluorado B, y la composición de copolímero fluorado obtenida es moldeable en fusión y puede convertirse en un producto moldeado mediante moldeo en fusión.

20 La composición de copolímero fluorado de la presente divulgación puede convertirse en polvo para su uso como material de revestimiento. Las aplicaciones como artículos recubiertos pueden ser las descritas en el documento WO2015/182702, que se incorpora por referencia en su totalidad.

La composición de copolímero fluorado de la presente divulgación también es útil como aditivo para un producto moldeado reforzado con fibra, o como resina matriz de un preimpregnado de la presente divulgación.

[Producto Moldeado]

25 El producto moldeado de la presente divulgación es un producto moldeado obtenido moldeando un material de moldeo que comprende la composición de copolímero fluorado.

Pueden utilizarse rellenos poliméricos como componentes que deben estar contenidos en el material de moldeo, distintos de la composición de copolímero fluorado de la presente divulgación.

30 Como tales rellenos poliméricos, policarbonato, politereftalato de etileno, politereftalato de butileno, poliariolato, policaprolactona, resinas fenoxi, polisulfona, poliéter sulfona, poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter imida, poliamida 6, poliamida 66, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 610, polióxido de fenileno, polisulfuro de fenileno, politetrafluoroetileno, copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), polimetacrilato de metilo (PMMA), polipropileno, polietileno, polibutadieno, copolímero de butadieno-estireno, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero en bloque de estireno-butadieno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo,
35 caucho acrílico, copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-fenil maleimida, etc.

40 El procedimiento para moldear el material de moldeo que incluye la composición de copolímero fluorado de la presente divulgación no está particularmente limitado siempre que sea un procedimiento de moldeo habitual, y puede ser, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por coextrusión, moldeo por soplado, moldeo por compresión, moldeo por inflado, moldeo por transferencia, moldeo en calandria, etc. La composición de copolímero fluorado es típicamente excelente en moldeabilidad por fusión, y por lo tanto, el producto moldeado es típicamente un producto moldeado por inyección formado por moldeo por inyección.

45 El aparato de moldeo por fusión a ser utilizado para el moldeo por fusión de la composición de copolímero fluorado, puede ser uno comúnmente utilizado en el moldeo por fusión; por ejemplo, puede utilizarse dúplex de prensado en caliente "Modelo: SA-301" (máquina de prensado en caliente por fusión, fabricada por Tester Sangyo Co., Ltd.).

La producción de un producto moldeado puede llevarse a cabo de forma continua después de la producción descrita anteriormente de la composición de copolímero fluorado.

50 El producto moldeado puede utilizarse en diversas aplicaciones. Ejemplos específicos pueden ser, aunque no particularmente limitados, un miembro deslizante, un material de sellado, un engranaje, un actuador, un pistón, un cojinete, una carcasa, un material para el interior de una aeronave, un tubo de combustible, un buje, un tubo, una manguera, un depósito, una junta, un alambre, un cable, una película, una lámina, una botella, una fibra, etc.

Como tubo, manguera, depósito, junta o alambre pueden utilizarse los descritos en el documento W02015/182702. Además, el tubo o manguera puede ser un tubo para la perforación de recursos energéticos tales como petróleo, gas natural, petróleo de esquisto, etc. Un material de recubrimiento de alambres eléctricos para alambres, cables, etc. se utiliza típicamente como recubrimiento aislante de un alambre eléctrico o un alambre rectangular de cobre para bobinas de motor, típicamente como recubrimiento aislante de un conductor rectangular que se utilizará en un motor de accionamiento para un vehículo híbrido (HEV) o un vehículo eléctrico (EV), y en tal caso, el recubrimiento aislante se realiza típicamente mediante una película. También puede aplicarse a un cable de fondo de pozo para la perforación de recursos energéticos como petróleo, gas natural, petróleo de esquisto, etc. Además, las aplicaciones incluyen una placa de vibración de altavoz, una placa para lesiones traumáticas o fracturas óseas, un papel aislante en diversas cintas adhesivas aislantes eléctricas, tales como un papel aislante en un motor, una cinta de sellado para ser utilizada en tuberías de petróleo y gas natural

La forma del producto moldeado de la presente divulgación no está particularmente limitada, y el producto moldeado puede utilizarse en formas, para aplicaciones y como tubos ascendentes, como se describe en el documento W02015/182702.

El producto moldeado de la presente divulgación fabricado a partir de la composición de copolímero fluorado tiene una resistencia al impacto mejorada y es excelente en cuanto a capacidad de moldearse sin perjudicar la excelente resistencia al calor y las propiedades mecánicas, que son inherentes a una resina termoplástica resistente al calor. Estas propiedades hacen que el producto moldeado sea útil en aplicaciones de alto rendimiento, como una carcasa o el interior de una aeronave.

El procedimiento de moldeo por extrusión de masa fundida para una película no está particularmente limitado. Puede utilizarse un procedimiento de matriz plana o un procedimiento de inflado. En un procedimiento de matriz plana, la velocidad de flujo de la resina fundida y el grosor del producto pueden controlarse con precisión ajustando la barra de estrangulamiento o el labio de la matriz. Además, en un procedimiento de inflado, introduciendo aire desde una matriz circular en un producto extruido para inflarlo y obtener una película, es posible controlar el grosor de la película para que sea uniforme.

La temperatura del cilindro en el momento del moldeo anterior es típicamente de 300 a 420°C, o de 330 a 370°C. Además, la temperatura de la matriz es preferiblemente de 350 a 420°C, más preferiblemente de 350 a 380°C. Dentro del rango antedicho, la película obtenible será excelente en suavidad superficial puesto que la tensión de la fricción con la matriz se reduce, y al mismo tiempo, la descomposición de la resina debido a la historia térmica durante el moldeo será suprimida, por lo que la suavidad superficial de la película será excelente.

La velocidad de cizallamiento de extrusión durante el moldeo de la película es típicamente de 3 a 2,500 s⁻¹, de 10 a 1,000 s⁻¹, o de 10 a 100 s⁻¹. El tiempo de permanencia en el aparato es típicamente de 10 a 1,000 segundos o de 60 a 500 segundos.

[Preimpregnado]

El preimpregnado de la presente divulgación comprende una resina matriz y fibras de refuerzo. Específicamente, es un material en forma de lámina que tiene una resina matriz impregnada en fibras de refuerzo, y puede decirse que es un material en forma de lámina que tiene fibras de refuerzo incrustadas en la resina matriz (es decir, la composición de copolímero fluorado).

(Fibras de refuerzo)

Como fibras de refuerzo, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del producto moldeado reforzado con fibras, se utilizan normalmente fibras largas continuas con una longitud de al menos 10 mm. No es necesario que las fibras de refuerzo sean continuas en toda la longitud en la dirección longitudinal o en toda la dirección de la anchura en la dirección de la anchura, de la lámina de fibra de refuerzo, y pueden estar divididas en el medio.

Como forma procesada de las fibras de refuerzo, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del producto moldeado reforzado con fibra, es típica una procesada en forma de lámina (en lo sucesivo denominada también "lámina de fibra de refuerzo"). La lámina de fibra de refuerzo puede ser un haz de fibras de refuerzo compuesto por una pluralidad de fibras de refuerzo, una tela hecha tejiendo tales haces de fibras de refuerzo, un haz de fibras de refuerzo unidireccional que tenga una pluralidad de fibras de refuerzo alineadas en una dirección, una tela unidireccional compuesta por tales haces de fibras unidireccionales, una combinación de estos, una que tenga una pluralidad de haces de fibras de refuerzo laminados, etc.

Las fibras de refuerzo pueden ser fibras inorgánicas, fibras metálicas, fibras orgánicas, etc.

Las fibras inorgánicas pueden ser fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de vidrio, fibras de carburo de silicio, fibras de nitruro de silicio, fibras de alúmina, fibras de carburo de silicio, fibras de boro, etc.

Las fibras metálicas pueden ser fibras de aluminio, fibras de latón, fibras de acero inoxidable, etc.

5 Las fibras orgánicas pueden ser fibras de poliamida aromática, fibras de poliaramida, fibras de poliparafenileno benzoxazol (PBO), fibras de polisulfuro de fenileno, fibras de poliéster, fibras acrílicas, fibras de nailon, fibras de polietileno, etc.

Las fibras de refuerzo pueden ser las que tienen aplicado un tratamiento de superficie.

Las fibras de refuerzo pueden ser de un solo tipo o de dos o más tipos combinados.

10 En ciertas realizaciones, las fibras de refuerzo son fibras de carbono, que tienen una gravedad específica relativamente baja y una resistencia y módulo relativamente altos.

[Producto Moldeado Reforzado con Fibra]

El producto moldeado reforzado con fibra de la presente divulgación es uno que utiliza el preimpregnado de la presente divulgación.

15 El producto moldeado reforzado con fibra puede formarse utilizando únicamente el preimpregnado de la presente divulgación; puede ser un laminado formado utilizando el preimpregnado de la presente divulgación y otro preimpregnado distinto del preimpregnado de la presente divulgación; o puede ser un laminado formado utilizando el preimpregnado de la presente divulgación y, según el caso, otro preimpregnado y un miembro distinto del preimpregnado.

20 Otro preimpregnado puede ser un preimpregnado en el que la resina matriz comprende resina termoplástica A y no contiene elastómero fluorado B; o un preimpregnado en el que la resina matriz comprende elastómero fluorado B y no contiene resina termoplástica A.

El miembro distinto del preimpregnado puede ser un miembro metálico; una película de resina que contenga resina termoplástica A; una película de resina que contenga elastómero fluorado B, etc.

25 El miembro metálico puede ser una lámina metálica, diversas piezas metálicas, etc. Como metal, puede utilizarse hierro, acero inoxidable, aluminio, cobre, latón, níquel, zinc, etc. La forma del miembro metálico no está particularmente limitada, y puede seleccionarse adecuadamente de acuerdo con el producto moldeado reforzado con fibra que vaya a obtenerse. El producto moldeado reforzado con fibra de la presente divulgación puede formarse mediante el tratamiento habitual de moldeo por prensado en caliente utilizando el preimpregnado de la presente divulgación.

30 El producto moldeado reforzado con fibra de la presente divulgación puede utilizarse como uno divulgado en el documento W02015/182702, una carcasa para un teléfono inteligente, un material de núcleo para una línea eléctrica, un recipiente a presión para el almacenamiento de hidrógeno o aceite combustible como gasolina, una lámina de reparación o refuerzo para un túnel o carretera, un elemento para aeronaves, una pala para un molino de viento, una placa exterior para un automóvil, una carcasa para un dispositivo electrónico, una bandeja o chasis, un artículo deportivo (el marco de una raqueta de tenis, un bate, el eje de un palo de golf, una caña de pescar, el marco de una bicicleta, un aro, una rueda, una manivela, etc.), etc.

Además, el producto moldeado puede utilizarse como laminado o composite parcialmente con otro material. Como tal otro material, puede ser utilizado un metal (hierro, cobre, acero inoxidable, etc.), vidrio, plástico, caucho, etc.

40 Ejemplos específicos de otro material en forma de plástico pueden ser los descritos en el documento W02015/182702 como, por ejemplo, un polímero de cristal líquido, un copolímero de cetona de poliarilo, una sulfona de poliéter, una sulfona de polifenilo, un poliacetil, un poliuretano, etc. Como poliamida, poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 610, poliamida 612, copolímero de poliamida 6/66, copolímero de poliamida 6/66/610, poliamida MXD6, poliamida 6T, poliamida 9T y poliamida 6/6T, etc.

45 Ejemplos

50 Las muestras y muestras comparativas se prepararon utilizando una extrusora de doble tornillo. Las composiciones de las Muestras 1-12 se proporcionan en la Tabla 1 y los parámetros de proceso para la extrusora de doble tornillo se proporcionan en la Tabla 3. Las composiciones de los Ejemplos comparativos A y B figuran en la Tabla 2 y los parámetros del proceso para la extrusora de doble husillo figuran en la Tabla 4. Cabe señalar que el Ejemplo comparativo A se preparó con una extrusora de doble husillo. Cabe señalar que

ES 2 987 228 T3

el Ejemplo comparativo B corresponde en general a los Ejemplos 1-4 descritos en el documento WO 2017/188280.

Tabla 1

Muestra No.	Elastómero fluorado	Resina termoplástica	Tensión de cizallamiento de elastómero fluorado	Tamaño promedio de partículas dispersadas de elastómero fluorado
1	F-1	PEEK-1	0.27	<3
2	F-1	PEEK-1	0.27	<3
3	F-1	PEEK-1	0.27	<7
4	F-1	PEEK-1	0.27	<3
5	F-1	PEEK-1	0.27	<3
6	F-1	PEEK-1	0.27	<3
7	F-1	PEEK-3	0.26	<3
8	F-1	PEEK-3	0.26	<3
9	F-1	PEEK-3	0.26	<3
10	F-1	PEEK-4	0.25	<3
11	F-1	PEEK-4	0.25	<3
12	F-1	PEEK-4	0.25	<3

5

Tabla 2

Muestra comparativa No.	Elastómero fluorado	Resina termoplástica	Tensión de cizallamiento de elastómero fluorado	Tamaño promedio de partículas dispersas de elastómero fluorado
A	F-1	PEEK-2	0.10	16
B	F-1	PEEK-2	0.10	7

Tabla 3

Muestra No.	Rotación de tornillo (rpm)	Tamaño de barril de extrusora (mm)	Cizallamiento de tornillo (s-1)	Temperatura de resina °C	Viscosidad de cizallamiento de termoplástico a cizallamiento de tornillo (Pa*s)
1	200	27	283	386	699
2	200	27	283	385	711
3	200	27	283	374	840
4	200	27	452	410	299
5	64	27	91	364	1637
6	200	27	283	386	699
7	160	27	226	382	894
8	160	27	226	381	894
9	130	27	184	379	969
10	200	27	283	380	852
11	180	27	254	381	916

ES 2 987 228 T3

12	180	27	254	380	916
----	-----	----	-----	-----	-----

Tabla 4

Muestra No.	Rotación de tornillo (rpm)	Tamaño de barril de extrusora (mm)	Cizallamiento de tornillo (s-1)	Temperatura de resina °C	Viscosidad de cizallamiento de termoplástico a cizallamiento de tornillo (Pa*s)
A	160	27	226	380	321
B	200	15	157	380	354

5 Elastómero fluorado (F-1): es un copolímero de tetrafluoroetileno-propileno (fabricado por Asahi Glass Company, Limited, nombre del producto "AFLAS 150FC").

Resina termoplástica (PEEK 1): es un poliéter éter cetona con el nombre comercial Vestakeep 5000G.

Resina termoplástica (PEEK 2): es un poliéter éter cetona con el nombre comercial Victrex PEEK 150P.

Resina termoplástica (PEEK 3): es un poliéter éter cetona con el nombre comercial Ketaspire KT-820NT.

Resina termoplástica (PEEK 4): es un poliéter éter cetona con el nombre comercial Victrex PEE450G.

10 En las Tablas 5-7 se proporciona información adicional sobre muestras y datos de rendimiento.

Tabla 5

Muestra No.	Relación en peso entre resina termoplástica y elastómero fluorado	Relación entre viscosidad de resina termoplástica y de elastómero fluorado	Relación entre tensión de cizallamiento de resina termoplástica y de elastómero fluorado	Fuerza de impacto Izod (J/m)
1	88/12	1.14	1.7	263
2	77/23	1.14	1.7	-
3	66/34	1.14	1.7	-
4	77/23	1.14	1.7	-
5	77/23	1.14	1.7	-
6	77/23	1.14	1.7	-
7	90/10	1.07	1.6	192
8	88/12	1.07	1.6	335
9	66/34	1.07	1.6	-
10	90/10	1.9	1.6	136
11	88/12	1.9	1.6	163
12	66/34	1.9	1.6	-

Tabla 6

Muestra No.	Relación en peso entre resina termoplástica y elastómero fluorado	Relación entre viscosidad de resina termoplástica y de elastómero fluorado	Relación entre tensión de cizallamiento de resina termoplástica y de elastómero fluorado	Fuerza de impacto Izod (J/m)
A	77/23	0.32	0.6	39
B	88/12	0.32	0.6	<42

Tabla 7

Muestra No.	Inmersión en IRM-903	Inmersión en Diésel No.2	Inmersión en vapor
1	57	29	53
2	76	33	54
3	53	54	108

5 Debe apreciarse que la relación de peso, la relación de viscosidad, la tensión de cizallamiento, el tamaño medio de las partículas dispersas y la relación de tensión de cizallamiento se calculan como se ha descrito antes ampliamente. La resistencia al impacto Izod se midió de acuerdo con ASTM D 256-10 Procedimiento de Prueba A a $70 \pm 5^\circ\text{F}$, $50\% \pm 10\%$ H.R., con el siguiente acondicionamiento: A 40+ horas, $70 \pm 5^\circ\text{f}$, $50\% \pm 10\%$ H.R. y una preparación de barra flexible con muesca, con la muesca teniendo un ángulo de 45° con un radio final de 0.010". El procedimiento de moldeo para la barra de prueba utilizó el perfil de temperatura de moldeo por inyección (F), NOZ=707- 734, Barril 680-716, y utilaje 390. La inmersión en vapor se realizó a 260°C durante 10 21 días utilizando vapor. La inmersión en diésel se llevó a cabo a 150°C durante 21 días de inmersión con el uso de una relación de peso de 100% de combustible diésel No. 2 especificado en CAS No. 68476-34-6.

15 Como se muestra arriba, en las Tablas 5 y 6, las Muestras 1, 7, 8, 10 y 11 superaron significativamente cada una a las Muestras Comparativas A y B en resistencia al impacto. En particular, la tensión de cizallamiento de la resina termoplástica de las Muestras 1-12 fue superior a 0.11 MPa. Mientras que la tensión de cizallamiento de la resina termoplástica de las Muestras comparativas A y B fue inferior a 0.11 MPa.

20 Todas las combinaciones de las realizaciones anteriormente mencionadas a lo largo de toda la divulgación se contemplan expresamente por la presente en una o más realizaciones no limitantes, incluso si dicha divulgación no se describe textualmente en un único párrafo o sección anterior. En otras palabras, una realización expresamente contemplada puede incluir uno o más elementos descritos anteriormente seleccionados y combinados de cualquier parte de la divulgación.

25 Uno o más de los valores descritos anteriormente pueden variar en $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, etc., siempre que la variación se mantenga dentro del alcance de la divulgación. Pueden obtenerse resultados inesperados de cada miembro de un grupo Markush independiente de todos los demás miembros. Cada miembro puede ser tenido en cuenta individualmente o en combinación y proporciona un apoyo adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

30 También debe entenderse que cualquier rango y subrango tenidos en cuenta en la descripción de diversas realizaciones de la presente divulgación caen independiente y colectivamente dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, y se entiende que describen y contemplan todos los rangos incluyendo valores enteros y/o fraccionarios, incluso si tales valores no están expresamente escritos aquí. Un experto en la materia reconoce fácilmente que los rangos y subrangos enumerados describen y permiten suficientemente diversas realizaciones de la presente divulgación, y dichos rangos y subrangos pueden delimitarse aún más en mitades, tercios, cuartos, quintos, etc., pertinentes. A modo de ejemplo, un intervalo "de 0.1 a 0.9" puede delimitarse además en un tercio inferior, es decir, de 0.1 a 0.3, un tercio medio, es decir, de 0.4 a 0.6, y un tercio superior, es decir, de 0.7 a 0.9, que individual y colectivamente están dentro del alcance de las reivindicaciones anexas, y pueden tenerse en cuenta individual y/o colectivamente y proporcionar un soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. Además, con respecto al lenguaje que define o modifica un intervalo, como "al menos", "mayor que", "menor que", "no más que" y similares, debe entenderse que dicho lenguaje incluye subrangos y/o un límite superior o inferior. Como otro ejemplo, un rango de "al menos 10" incluye inherentemente un subrango de al menos 10 a 35, un subrango de al menos 10 a 25, un subrango de 25 a 35, y así sucesivamente, y cada subrango puede ser tenido en cuenta individual y/o colectivamente y proporciona soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. Finalmente, un número individual dentro de un rango divulgado puede ser tenido en cuenta y proporciona soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. Por ejemplo, un rango "de 1 a 9" incluye varios números enteros individuales, tales como 3, así como números individuales que incluyen un punto decimal (o fracción), tales como 4.1, que pueden tenerse en cuenta y proporcionan un soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero fluorado que comprende:

una resina termoplástica A que tiene una tensión de cizallamiento (τ_A) superior a 0.11 MPa cuando se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 243 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835; y

5 un elastómero fluorado B disperso en la resina termoplástica A y que tiene un tamaño medio de partículas dispersas inferior a $50 \mu\text{m}$; en donde el tamaño de las partículas se mide mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) descrita en la presente descripción;

10 en donde la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y el elastómero fluorado B es superior a 0.35 cuando la viscosidad se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.

15 2. La composición de copolímero fluorado como se establece en la reivindicación 1, en la que la resina termoplástica A es al menos una resina termoplástica resistente al calor, moldeable por fusión, seleccionada del grupo que consiste en un poliarilato, una poliéter sulfona, una poliaril sulfona, una poliamida aromática, una poliéter amida aromática, una poliéter imida aromática, un polisulfuro de fenileno, una poliaril éter cetona, una poliamidaimida y un poliéster de cristal líquido.

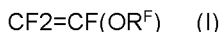
3. La composición de copolímero fluorado como se establece en la reivindicación 1 o 2, en la que el elastómero fluorado B comprende unidades derivadas de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, fluoruro de vinilideno y clorotrifluoroetileno.

20 4. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene un módulo de flexión de 1,000 a 3,700 MPa, como se determina mediante ASTM D790.

5. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B es de 0.35 a 1.7 cuando la viscosidad se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.

25 6. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la viscosidad del elastómero fluorado B es superior a 2,000 Pa s. cuando se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.

30 7. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el elastómero fluorado B se selecciona del grupo que consiste en un copolímero que tiene unidades derivadas de tetrafluoroetileno y propileno, un copolímero que tiene unidades derivadas de hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno, y un copolímero que tiene unidades derivadas de tetrafluoroetileno y un perfluoro(alquil vinil éter) con el perfluoro(alquil vinil éter) representado por la siguiente fórmula (I),



en la que RF es un grupo perfluoroalquilo lineal o ramificado de C_{1-8} .

35 8. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el elastómero fluorado B es un copolímero que tiene unidades derivadas de tetrafluoroetileno y propileno y la resina termoplástica A se selecciona del grupo formado por una poliaril éter cetona, una poliéter sulfona, una poliéter éter cetona, una poliéter amida aromática y una poliaril sulfona.

40 9. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación entre el porcentaje en peso de resina termoplástica A y el porcentaje en peso de elastómero fluorado B es de 99/1 a 55/45; y en la que la composición de copolímero fluorado tiene un alargamiento a la tracción superior al 120% cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D638-14 a 200°C .

45 10. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la resina termoplástica A tiene una tensión de cizallamiento (τ_A) superior a 0.2 MPa y una relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B superior a 1.1 e inferior a 1.3 cuando la viscosidad se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.

50 11. La composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el elastómero fluorado B dispersado dentro de la resina termoplástica A tiene un tamaño medio de partícula dispersa inferior a $15 \mu\text{m}$, y

en la que la resina termoplástica A es poliaril éter cetona, poliéter éter cetona o una combinación de estas, y el elastómero fluorado B es un copolímero que tiene unidades derivadas de tetrafluoroetileno y propileno.

12. Un producto moldeado obtenido por moldeo por inyección de un material de moldeo que comprende la composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

5 13. Un producto extruido obtenido por extrusión de la composición de copolímero fluorado según se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Un procedimiento de formación de una composición de copolímero fluorado que comprende:

10 amasar en fusión (i) una resina termoplástica A con (ii) un elastómero fluorado B de tal manera que el elastómero fluorado B se dispersa dentro de la resina termoplástica A con un tamaño medio de partícula dispersa inferior a 50 μm para formar la composición de copolímero fluorado;

15 en la que la resina termoplástica A tiene una tensión de cizallamiento (τ_A) superior a 0.11 MPa cuando se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 243 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835; en la que la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B es superior a 0.35 cuando la viscosidad se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la relación entre la viscosidad de la resina termoplástica A y la del elastómero fluorado B es de 0.35 a 1.7 cuando la viscosidad se mide con un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento de 12.1 s^{-1} y a 360°C de acuerdo con ASTM D3835.