

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 221**

51 Int. Cl.:

**B32B 25/14** (2006.01)  
**B32B 1/08** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08L 71/03** (2006.01)  
**F16L 11/04** (2006.01)  
**F16L 11/06** (2006.01)  
**F16L 11/08** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 7/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2009 E 09705547 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2246186**

54 Título: **Laminado de caucho vulcanizado**

30 Prioridad:

**30.01.2008 JP 2008019355**  
**17.09.2008 JP 2008238217**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.06.2015**

73 Titular/es:

**DAISO CO., LTD. (100.0%)**  
**12-18, Awaza 1-chome, Nishi-ku**  
**Osaka-shi, Osaka 550-0011, JP**

72 Inventor/es:

**FUNAYAMA, TOSHIYUKI;**  
**SHOJI, SHIGERU y**  
**OTAKA, TOYOFUMI**

74 Agente/Representante:

**MANRESA VAL, Manuel**

ES 2 538 221 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**

Laminado de caucho vulcanizado.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un laminado de caucho vulcanizado. Más particularmente, la presente invención se refiere a un laminado de caucho vulcanizado en el que una capa de composición de caucho basada en la epiclorhidrina no vulcanizado que contiene un compuesto de (met)acrilato de polifuncional específico y un agente vulcanizante específico, y una capa de composición de caucho fluorado sin vulcanizar que contiene un agente vulcanizante específico se calientan y se unen, con lo que las dos capas de caucho se unen firmemente.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

15 El aumento de la temperatura ambiente del motor, el reciclaje de los gases de escape y la regulación de las emisiones de combustible por evaporación han avanzado recientemente teniendo en cuenta el control de los gases de escape y el ahorro de energía en los automóviles y, como resultado de ello, es necesario que los materiales de caucho que se deben utilizar presenten resistencia al envejecimiento térmico y resistencia a la intemperie, la gasolina sulfurosa, la gasolina que contiene alcohol y la baja permeabilidad al combustible, etc. Los materiales de caucho, que satisfacen suficientemente las propiedades anteriores y se puede utilizar en las mangueras para combustible, comprenden cauchos fluorados.

20 Sin embargo, los cauchos fluorados son entre 10 y 20 veces más costosos que los cauchos comunes en lo que se refiere a su importe y, de un modo desventajoso, poco resistentes al frío. Por lo tanto, se han utilizado ampliamente laminados que presentan una capa interior fina de un caucho fluorado y una capa exterior de un caucho basado en la epiclorhidrina en las mangueras para combustibles, tal como la gasolina, en lugar de cauchos de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno (NBR).

25 En los laminados de capas de caucho fluorado y capas basadas en la epiclorhidrina se han seleccionado agentes vulcanizantes para los cauchos fluorados entre los agentes vulcanizantes basados en el bisfenol, poliamina o peróxido orgánico, etc., en función del uso pretendido, y actualmente está aumentando el uso de agentes vulcanizantes basados en peróxido orgánico puesto que los cauchos fluorados que los comprenden presentan una resistencia excelente a los productos ácidos producidos por la descomposición de los combustibles y los aditivos basados en aminas contenidos en los combustibles.

30 En las mangueras de caucho de varias capas mencionadas anteriormente, la adherencia entre las distintas capas de caucho constituye la cuestión y la propiedad más importante. Se conoce que la capa de caucho fluorado y la capa de caucho basado en la epiclorhidrina presentan poca adherencia entre sí y, por lo tanto, los cauchos se unen generalmente mediante procedimientos en los que se añaden ciertos aditivos a los cauchos fluorados o a los cauchos basados en la epiclorhidrina para mejorar su adherencia.

35 El documento de patente 1 da a conocer que se mejora la adherencia añadiendo, como composición de caucho basado en la epiclorhidrina, un agente vulcanizante basado en peróxido orgánico o basado en aminas y una sal de fosfonio específica a un laminado de caucho fluorado y a un caucho basado en la epiclorhidrina.

40 Cuando se reticula el caucho basado en la epiclorhidrina utilizando peróxido orgánico, dimetacrilato de etileno o una sustancia similar, se mezcla como material de reticulación a fin de mejorar el efecto de reticulación. Sin embargo, nunca se ha sabido en qué mejora la adherencia entre el caucho basado en la epiclorhidrina reticulado con peróxido orgánico y el caucho fluorado al mezclar con dimetacrilato de etileno.

45 Se conoce que puesto que no se obtiene una resistencia al calor suficiente del caucho basado en la epiclorhidrina por reticulación con peróxido orgánico, la adición de dimetacrilato de etileno no es válida para este tipo de aplicaciones (mangueras para combustibles) que requieren resistencia al envejecimiento térmico.

50 El documento de patente 2 da a conocer que, en un laminado de caucho que comprende caucho fluorado y otros tipos de caucho, se mejora la adherencia entre los otros tipos de caucho y el laminado de caucho utilizando una composición que se prepara mezclando un caucho acrílico obtenido por copolimerización de una cantidad específica de un monómero polifuncional con un caucho fluorado.

55 El documento de patente 3 da a conocer que, en un laminado de caucho que comprende un caucho fluorado y un caucho basado en la epiclorhidrina, se mejora la adherencia entre las capas mediante la mezcla de un caucho fluorado que contiene un agente vulcanizante basado en el peróxido orgánico con isocianurato de trialilo, y que se mejora la resistencia a la propagación de grietas mezclando dimetacrilato de etilenglicol como compuesto de (met)acrilato polifuncional con isocianurato de trialilo en una proporción específica.

60

El documento de patente 4 propone, como procedimiento para mejorar la adherencia entre un caucho basado en la epiclohidrina y un caucho fluorado que contiene un agente vulcanizante basado en el peróxido orgánico, un procedimiento para utilizar un caucho basado en la epiclohidrina que comprende entre un 3 y un 15% en moles de una unidad constituyente de éter de alilo y glicidilo.

Documento de patente 1: JP-A-4-372 652  
 Documento de patente 2: JP-A-10-536 475  
 Documento de patente 3: JP-A-2007-271 077  
 Documento de patente 4: JP-A-2006-306 053.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

### PROBLEMAS QUE RESUELVE LA PRESENTE INVENCIÓN

Sin embargo, todavía no se puede obtener una adherencia suficiente entre un caucho basado en la epiclohidrina que no contiene una unidad constituyente de éter de alilo y glicidilo y un caucho fluorado que contiene un peróxido orgánico. Además, cuando se utiliza un caucho basado en la epiclohidrina que contiene una unidad constituyente de éter de alilo y glicidilo, se requiere una adherencia elevada con el caucho fluorado. Con la presencia de la unidad constituyente de éter de alilo y glicidilo en el caucho basado en la epiclohidrina o de algún otro modo, se requiere un laminado de caucho que presente una adherencia elevada.

### MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

De este modo, un objetivo de la presente invención da a conocer a un laminado de caucho vulcanizado en el que una capa de composición de caucho basada en la epiclohidrina no vulcanizado que contiene un compuesto de (met)acrilato de polifuncional específico y un agente vulcanizante específico, y una capa de composición de caucho fluorado sin vulcanizar que contiene un agente vulcanizante específica se calientan y se unen, con lo que las dos capas de caucho se unen firmemente.

Es decir, la presente invención **se caracteriza porque** un laminado de caucho vulcanizado en el que se calientan y se unen (A) una capa de composición de caucho basado en la epiclohidrina no vulcanizado y (B) una capa de composición de caucho fluorado no vulcanizado, comprendiendo la composición de caucho basado en la epiclohidrina no vulcanizado (A): (1) un compuesto de (met)acrilato polifuncional que presenta dos o más grupos (met)acrilóilo en la molécula, y (2) por lo menos un tipo seleccionado de entre el grupo que comprende un agente vulcanizante basado en la triazina, un agente vulcanizante basado en la tiourea, un agente vulcanizante basado en la quinoxalina y un agente vulcanizante basado en el bisfenol, y la composición de caucho fluorado no vulcanizado (B) comprende un agente vulcanizante basado en el peróxido orgánico.

Además, se prefiere que la composición de caucho basado en la epiclohidrina no vulcanizado (A) comprenda un compuesto de una sal de cobre (3), y se prefiere más que el compuesto de una sal de cobre (3) sea una sal de cobre de ácido carboxílico y/o una sal de cobre del ácido ditiocarbámico.

Se prefiere que el compuesto de (met)acrilatopolifuncional (1) presente tres o más grupos (met)acrilóilo en la molécula.

Se prefiere que el agente vulcanizante basado en la triazina sea la 2,4,6-trimercapto-s-triazina.

Se prefiere que el agente vulcanizante basado en la tiourea sea la 2-mercaptoimidazolina (etilentiourea).

Se prefiere que el agente vulcanizante basado en la quinoxalina sea el 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato.

Se prefiere que el agente vulcanizante basado en el bisfenol sea el bisfenolAF y/o el bisfenol S.

Se prefiere que un caucho fluorado de la composición de caucho fluorado no vulcanizado (B) comprenda un copolímero de fluoruro de vinilideno y otras olefinas que contienen flúor copolimerizables, y la olefina que contiene flúor sea por lo menos de un tipo seleccionado de entre el grupo que comprende hexafluopropeno, pentafluopropeno, trifluoetileno, trifluorocloroetileno, tetrafluoetileno, fluoruro de vinilo, éter de perfluometilo y vinilo y éter de perfluopropilo y vinilo.

En el laminado de un caucho basado en la epiclohidrina y un caucho fluorado que contiene un agente vulcanizante basado en el peróxido orgánico, al mezclar el caucho basado en la epiclohidrina con un (met)acrilato polifuncional que presenta dos o más grupos (met)acrilóilo en la molécula y el agente vulcanizante específico, puede obtenerse una adherencia suficiente con el caucho fluorado incluso con un caucho basado en la epiclohidrina, que no contiene éter de alilo y glicidilo como unidad constituyente. Incluso cuando se utiliza un caucho basado en la epiclohidrina que contiene éter de alilo y glicidilo como una unidad constituyente, se puede mejorar notablemente la adherencia y, por lo tanto, resulta muy efectivo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS

A continuación se describirá detalladamente la presente invención.

Los ejemplos de caucho basado en la epiclorhidrina en la composición de caucho basado en la epiclorhidrina no vulcanizado (A) de la presente invención comprenden un homopolímero de epiclorhidrina, un copolímero de óxido de epiclorhidrina-etileno, un copolímero de óxido de epiclorhidrina-propileno, un óxido de epiclorhidrina-etileno, y un terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-éter de alilo y glicidilo y un cuatropolímero de éter de alilo y glicidilo y óxido de epiclorhidrina-etileno.

Entre dichos cauchos se prefieren un homopolímero de epiclorhidrina, un copolímero de óxido de epiclorhidrina-etileno y un terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-éter de alilo y glicidilo, y los más preferidos son un copolímero de óxido de epiclorhidrina-etileno y un terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-éter de alilo y glicidilo.

Por ejemplo, en el caso del copolímero la proporción de copolimerización de la epiclorhidrina se encuentra preferentemente comprendida entre el 5% en moles y el 95% en moles, más preferentemente entre el 10% en moles y el 75% en moles, y aún más preferentemente entre el 10% en moles y el 65% en moles.

La proporción de copolimerización del óxido de etileno se encuentra preferentemente comprendida entre el 5% en moles y el 95% en moles, más preferentemente entre el 25% en moles y el 90% en moles, y aún más preferentemente entre el 35% en moles y el 90% en moles. La proporción de copolimerización del éter de alilo y glicidilo se encuentra preferentemente comprendida entre el 0% en moles y el 10% en moles, más preferentemente entre el 1% en moles y el 8% en moles, y aún más preferentemente entre el 1% en moles y el 7% en moles. Aunque no existe una limitación particular sobre el peso molecular de dichos homopolímeros o copolímeros, presentan normalmente una viscosidad Mooney ML<sub>1+4</sub> (100 °C) comprendida entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150.

Los ejemplos específicos de compuesto de (met)acrilato polifuncional que presenta dos o más grupos (met)acrililo en la molécula (1) comprenden compuestos de (met)acrilato bifuncionales tales como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de triciclohexanodimetanol y di(met)acrilato de tripropilenglicol.

Los ejemplos de compuesto de (met)acrilato trifuncional comprenden tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropanoetoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropanopropoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de ácido isocianúricoetoxilado.

Los ejemplos de compuesto de (met)acrilato tetrafuncional comprenden tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritoletoxilado, tetra(met)acrilato de pentaeritritolpropoxilado y tetra(met)acrilato ditrimetilolpropano.

Los ejemplos de compuesto de (met)acrilato pentafuncional o superior comprenden tri(met)acrilato pentaeritritol, hexa(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, monohidroxipenta(met)acrilato de dipentaeritritol y hexa(met)acrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona.

Resulta asimismo posible utilizar (met)acrilato de uretano y (met)acrilato de epoxi que presentan cada uno dos o más grupos (met)acrililo en la molécula. El grupo (met)acrililo significa un grupo acrililo y/o un grupo metacrililo, mientras que (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato.

El compuesto de (met)acrilato polifuncional que presenta dos o más grupos (met)acrililo en la molécula (1) es preferentemente un compuesto de (met)acrilato que presenta un grupo (met)acrililotrifuncional o superior en la molécula, y particularmente preferentemente tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de un grupo pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol o tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano.

Se pueden utilizar dichos compuestos de (met)acrilatopolifuncionales solos, o dos o más tipos juntos de los mismos. Se pueden utilizar productos disponibles comercialmente, tales como NK Ester Series fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.; Light Ester Series fabricado por KYOEISHA CHEMICAL Co., Ltd. y ARONIX Series fabricado por Toagosei Co., Ltd.

La cantidad de compuesto de (met)acrilatopolifuncional que presenta dos o más grupos (met)acrililo en la molécula (1) que se debe añadir se encuentra preferentemente comprendida entre 0,1 y 30 partes en peso, más preferentemente entre 0,5 y 15 partes en peso, y aún más preferentemente entre 1 y 10 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclorhidrina.

Cuando la cantidad es inferior a 0,1 partes en peso, se produce un efecto inferior en la mejora de la adherencia. En cambio, cuando la cantidad es superior 30 partes en peso, puede disminuir el coeficiente de elasticidad del producto vulcanizado.

5 Como agente vulcanizante (2) utilizado en la presente invención, se utiliza por lo menos un tipo seleccionado de entre el grupo que comprende un agente vulcanizante basado en la quinoxalina, un agente vulcanizante basado en la tiourea, un agente vulcanizante basado en la triazina y un agente vulcanizante basado en el bisfenol.

10 Los ejemplos del agente vulcanizante basado en la quinoxalina comprenden 2,3-dimercaptoquinoxalina, quinoxalina-2,3-ditiocarbonato, 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato y 5,8-dimetilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato.

Los ejemplos del agente vulcanizante basado en la tiourea comprenden 2-mercaptoimidazolina, 1,3-dietiltiourea, 1,3-dibutiltiourea y trimetiltiourea.

15 Los ejemplos del agente vulcanizante basado en la triazina comprenden 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 1-hexilamino-3,5-dimercaptotriazina, 1-dietilamino-3,5-dimercaptotriazina, 1-ciclohexilamino-3,5-dimercaptotriazina, 1-dibutilamino-3,5-dimercaptotriazina, 2-anilino-4,6-dimercaptotriazina y 1-fenilamino-3,5-dimercaptotriazina, y se prefiere 2,4,6-trimercapto-s-triazina.

20 Los ejemplos de agente vulcanizante basado en el bisfenol comprenden bisfenol AF y bisfenol S.

Los ejemplos preferidos de agente vulcanizante comprenden 2,4,6-trimercapto-s-triazina, 2-mercaptoimidazolina (etilentiourea), 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato, bisfenolAF y bisfenol S, y se prefiere particularmente 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato. Se pueden utilizar combinados dos o más tipos de dichos agentes vulcanizantes, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente.

25 La cantidad de agente vulcanizante a añadir se encuentra comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso, y preferentemente entre 0,3 y 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclorhidrina. Cuando la cantidad es inferior a 0,1 partes en peso, no se alcanza una reticulación suficiente. En cambio, cuando la cantidad es superior a 10 partes en peso, el producto vulcanizado puede llegar a ser demasiado rígido para obtener las propiedades físicas pretendidas generalmente de caucho basado en la epiclorhidrina vulcanizado.

30 En la presente invención, se pueden utilizar aceleradores y retardadores de la vulcanización conocidos, que se utilizan normalmente junto con dichos agentes vulcanizantes.

35 Los ejemplos de aceleradores de la vulcanización comprenden azufre, sulfuros de morfolina, aminas, sales de un ácido débil de amina, sílice básica, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sulfuros de tiuram, compuestos vinílicos polifuncionales, mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas y ditiocarbamatos.

Los ejemplos de aceleradores particularmente preferidos cuando se aplica el agente vulcanizante basado en la quinoxalina a la composición de la presente invención comprenden sales de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 (en lo sucesivo abreviado como DBU), sales de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)noneno-5 (en adelante abreviado como DBN), sílice básica y sales de metales alcalinos de ácidos grasos.

45 Los ejemplos de sales de DBU comprenden carbonatos de DBU, estearatos de DBU, 2-etilhexanatos de DBU, benzoatos de DBU, salicilatos de DBU, 3-hidroxi-2-naftoatos de DBU, sales de resina de fenol-DBU, sales de 2-mercaptobenzotiazol-DBU y sales de 2-mercaptobencimidazol-DBU. Los ejemplos de sales de DBN comprenden carbonatos de DBN, estearatos de DBN, 2-etilhexanatos de DBN, benzoatos de DBN, salicilatos de DBN, 3-hidroxi-2-naftoatos de DBN, sales de resina de fenol-DBN, sales de 2-mercaptobenzotiazol-DBN y sales de 2-mercaptobencimidazol-DBN.

50 Cuando dichas sales de DBU y/o sales de DBN se utilizan como aceleradores, la cantidad de las mismas que se debe añadir se encuentra comprendida preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, y preferentemente entre 0,5 y 3 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclorhidrina.

55 La sílice es sílice básica que contiene sodio con un pH comprendido entre 9 y 13 y, cuando se utiliza sílice básica como acelerador, la cantidad de la misma se encuentra preferentemente comprendida entre 2 y 30 partes en peso, más preferentemente entre 5 y 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclorhidrina.

60 Los ejemplos de sales de metales alcalinos de ácidos grasos comprenden sales de metales alcalinos de ácido graso de peso molecular elevado, ácido de resina y el ácido nafténico, y se prefieren sales de metales alcalinos de ácidos grasos de peso molecular elevado que presentan 6 o más átomos de carbono. Sus ejemplos específicos

65

comprenden sales sódicas y sales potásicas de ácido graso de sebo bovino semiduro, ácido esteárico, ácido oleico, ácido sebáico y aceite Castrol.

5 Los ejemplos de sales preferidas comprenden sales sódicas de ácidos grasos de sebo bovino semiduro, estearato de sodio, sales potásicas y estearato potásico de ácidos grasos de sebo bovino semiduro, y las más preferidas son estearato de potasio y/o estearato de potasio.

10 En particular, se utilizan preferentemente las sales de sodio, tales como las sales de sodio de ácidos grasos de sebo bovino semiduro y el estearato de sodio ya que su estabilidad de almacenamiento resulta satisfactoria. Cuando se utilizan dichas sales de metales alcalinos de ácidos grasos como aceleradores, la cantidad de las mismas se encuentra comprendida preferentemente entre 0,2 y 10 partes en peso, y más preferentemente entre 0,5 y 7 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclorhidrina.

15 Los ejemplos de retardadores comprenden N-ciclohexiltioftalimida, anhídrido ftálico, un compuesto orgánico de cinc y sílice ácida. La cantidad del retardador que se debe añadir se encuentra comprendida preferentemente entre 0 y 10 partes en peso, y más preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclorhidrina.

20 El laminado de caucho vulcanizado de la presente invención contiene preferentemente, además de la composición de caucho basado en la epiclorhidrina no vulcanizado (A) que contiene un caucho basado en la epiclorhidrina, un compuesto específico de acrilato polifuncional y un agente vulcanizante específico, el compuesto de una sal de cobre (3) a fin de mejorar la adherencia.

25 Se prefiere más que el compuesto de una sal de cobre (3) sea una sal de cobre de ácido carboxílico y/o una sal de cobre del ácido ditiocarbámico. Se prefiere más que la sal de cobre del ácido ditiocarbámico sea una sal de cobre del ácido alquilditiocarbámico. Se prefiere particularmente que la sal de cobre del ácido alquilditiocarbámico sea una sal de cobre del ácido dialquilditiocarbámico. Preferentemente, el grupo alquilo presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10.

30 Los ejemplos de sal de cobre del ácido carboxílico comprenden, pero sin limitarse a los mismos, acetato de cobre, benzoato de cobre, maleato de cobre, estearato de cobre, palmitato de cobre, laurato de cobre, naftenato de cobre y tereftalato de cobre, y se prefiere particularmente utilizar estearato de cobre.

35 Los ejemplos de sal de cobre del ácido ditiocarbámico comprenden, pero sin limitarse a los mismos, dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dibutilditiocarbamato de cobre, N-etil-N-fenilditiocarbamato de cobre, N-pentametilditiocarbamato de cobre y dibencilditiocarbamato de cobre, y se prefiere particularmente utilizar dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre y dibutilditiocarbamato de cobre. Aunque la sal de cobre del ácido ditiocarbámico se utiliza generalmente como acelerador de la vulcanización y antioxidante, se puede esperar en la presente invención asimismo un efecto como agente de pegajosidad y resulta muy efectivo.

40 La cantidad de sal de cobre del ácido carboxílico y/o de sal de cobre del ácido ditiocarbámico a añadir se encuentra comprendida preferentemente entre 0,01 y 0,5 partes en peso, más preferentemente entre 0,02 y 0,4 partes en peso, y particularmente preferentemente entre 0,05 y 0,3 partes por peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclorhidrina.

50 Cuando la cantidad es inferior a 0,01 partes en peso, se produce un efecto inferior en la mejora de la adherencia. En cambio, cuando la cantidad es superior 0,5 partes en peso, la resistencia al ozono del producto vulcanizado disminuye drásticamente y, por lo tanto, no se prefiere.

55 La composición de caucho basado en la epiclorhidrina no vulcanizado (A) utilizada en la presente invención se puede mezclar con un compuesto metálico y/o un cristal microporoso inorgánico, que actúa de aceptor de ácido, a fin de controlar la velocidad de vulcanización y la estabilidad térmica del producto vulcanizado. Los ejemplos de compuesto metálico comprenden óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxilatos, silicatos, boratos y fosfitos de metales del Grupo II de la Tabla Periódica, y óxidos, carbonatos básicos, carboxilatos básicos, fosfitos básicos, sulfitos básicos y sulfatos tribásicos de metales del Grupo IVA de la Tabla Periódica.

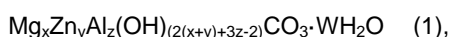
60 Los ejemplos específicos del compuesto metálico utilizado como aceptor de ácido comprenden magnesita, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, carbonato de magnesio, carbonato de bario, carbonato de sodio, cal, cal apagada, carbonato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, estearato de cinc, ftalato de calcio, fosfito de calcio, blanco de cinc, óxido de estaño, litargirio, plomo rojo, plomo blanco, ftalato de plomo bibásico, carbonato de plomo bibásico, silicato de plomo básico, estearato de estaño, fosfito de plomo básico, fosfito de estaño básico, sulfito de plomo básico y sulfato de plomo tribásico. Los aceptores de ácido particularmente preferidos comprenden magnesita, carbonato de calcio, cal apagada, cal y carbonato de sodio.

65

Cristal microporoso inorgánico significa material cristalino poroso que se puede distinguir claramente de materiales amorfos porosos tales como gel de sílice y alúmina. Los ejemplos de cristal microporoso inorgánico comprenden zeolitas, un tamiz molecular de tipo aluminofosfato, un silicato laminar, una hidrotalcita sintética y una sal de titanato de metal alcalino. El aceptor de ácido es particularmente preferentemente una hidrotalcita sintética.

Los ejemplos de zeolitas comprenden zeolitas naturales, zeolitas sintéticas de tipo A, X o Y, sodalitas, mordenitas naturales o sintéticas, ZSM-5, y derivados de los mismos sustituido con metales, y que se pueden utilizar solos, o dos o más tipos de los mismos combinados. El metal del derivado sustituido con metales es generalmente sodio. Las zeolitas presentan preferentemente una gran aceptabilidad ácida y son preferentemente una zeolita de tipo A.

La hidrotalcita sintética se representa mediante la fórmula general siguiente (1):



en la que x e y son números reales que satisfacen la ecuación  $x + y = 1$  a 10, z es un número real comprendido entre 1 y 5, y w es un número real comprendido entre 0 y 10.

Los ejemplos de las hidrotalcitas representados por la fórmula general (1) comprenden  $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ .

La cantidad de aceptor ácido que se debe añadir se encuentra preferentemente comprendida entre 0,2 y 50 partes en peso, más preferentemente entre 0,5 y 50 partes en peso, y particularmente entre 1 y 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho basado en la epiclohidrina. Cuando la cantidad es inferior al intervalo anterior, no se alcanza una reticulación suficiente. En cambio, cuando la cantidad es superior al intervalo anterior, el producto vulcanizado puede llegar a ser demasiado rígido para obtener las propiedades físicas pretendidas generalmente de caucho basado en la epiclohidrina vulcanizado.

La composición de caucho basado en la epiclohidrina no vulcanizado (A) utilizada en la presente invención puede contener, además de los aceptores de ácido, aditivos utilizados habitualmente en este campo, tales como antioxidantes, sustancias de relleno, sustancias de refuerzo, plastificantes, adyuvantes de elaboración, pigmentos y pirorretardantes.

El caucho fluorado de la composición de caucho fluorado no vulcanizado (B) es preferentemente un copolímero elástico muy fluorado tal como un copolímero de fluoruro de vinilideno y otra olefina copolimerizable que contiene flúor. Los ejemplos de olefinas que contienen flúor comprenden hexafluoropropeno, pentafluoropropeno, trifluoroetileno, trifluorocloroetileno, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilo, perflu(metil vinil éter) y perflu(propil vinil éter), y se pueden utilizar uno o más tipos de los mismos como componente de copolimerización.

Los ejemplos preferidos de los cauchos fluorados comprenden copolímeros de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropeno y terpolímeros de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropeno.

La composición de caucho fluorado no vulcanizado (B) utilizada en la presente invención comprende un agente vulcanizante basado en peróxido orgánico. Los ejemplos de agentes vulcanizantes basados en peróxido orgánico comprenden hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilo, 1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de benzoílo y peroxibenzoato de terc-butilo.

Se puede determinar apropiadamente la cantidad del agente vulcanizante a utilizar en función de la finalidad de uso y está comprendida preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, y más preferentemente entre 0,2 y 4 partes en peso. Cuando la cantidad es inferior a 0,1 partes en peso, no se puede alcanzar una reticulación suficiente. En cambio, cuando la cantidad es superior a 5 partes en peso, el producto vulcanizado puede llegar a ser demasiado rígido para obtener las propiedades físicas pretendidas generalmente del caucho fluorado.

La composición de caucho fluorado puede comprender asimismo, además del agente vulcanizante seleccionado de los peróxidos orgánicos mencionados anteriormente, aditivos conocidos, tales como aceleradores de la vulcanización, compuestos aceptores de ácido metálico, estabilizantes, sustancias de refuerzo, sustancias de relleno, colorantes, adyuvantes de elaboración y plastificantes.

En la presente invención, no se encuentra limitado el contenido del aditivo y se puede utilizar la composición de caucho fluorado vulcanizado que contenga cualquier agente vulcanizante basado en peróxido de orgánico según la finalidad de uso.

Los ejemplos de procedimiento para producir el laminado de la presente invención comprenden un procedimiento en el que se laminan ambas composiciones de caucho por coextrusión o extrusiones sucesivas y a continuación se

termovulcanizan o moldean por vulcanización, o un procedimiento en el que se laminan ambas composiciones de caucho y se moldean por termovulcanización utilizando un molde al mismo tiempo.

5 Es posible emplear asimismo un procedimiento en el que se pueda producir el laminado de tal modo que una de las composiciones de caucho se termovulcanice ligeramente mientras conserva la forma pretendida y, a continuación, se laminen las composiciones y se moldeen por termovulcanización.

10 Como procedimiento de termovulcanización del laminado que se ha laminado por extrusión, un procedimiento conocido que utiliza una cámara de vapor, se pueden utilizar opcionalmente un baño al aire, rayos infrarrojos, microondas, vulcanización de revestimientos de plomo, etc. En la vulcanización, la temperatura de calentamiento se encuentra comprendida normalmente entre 100 °C y 200 °C, y el tiempo de calentamiento se puede seleccionar en función de la temperatura y se encuentra comprendido generalmente entre 0,5 y 300 minutos.

15 Los ejemplos habituales del aspecto cuando se aplica el laminado de la presente invención a mangueras de combustible comprenden mangueras de dos capas que presentan una capa interior de la caucho fluorado y una capa exterior de caucho basado en la epiclohidrina, mangueras de tres capas que presentan una capa de refuerzo trenzada en las capas exteriores y mangueras de cuatro capas que presentan, además, una capa de caucho en la misma.

20 El material trenzado para la manguera de tres o cuatro capas puede comprender fibra de poliéster, fibra de poliamida, fibra de vidrio, fibra de vinilón, algodón, etc. La capa de caucho más exterior de la manguera de cuatro capas comprende generalmente un caucho sintético que presenta resistencia al envejecimiento, resistencia a la intemperie y el petróleo, tal como un caucho basado en la epiclohidrina, un caucho de etileno-acrilato, un caucho de cloropreno, un caucho de polietileno clorado o polietileno clorosulfonado.

25 El laminado de caucho vulcanizado obtenido de este modo según la presente invención es excelente en lo que se refiere a la adherencia entre las capas de caucho vulcanizado y las capas de caucho vulcanizado se encuentran firmemente unidas. Por lo tanto, el laminado resulta muy útil para dichas aplicaciones en las que es necesario que una superficie presente resistencia a la gasolina sulfurosa, la penetración de la gasolina, la gasolina que contiene alcohol, etc., y es necesario que la otra superficie presente resistencia al envejecimiento térmico, resistencia a la intemperie, la gasolina, etc., tales como las mangueras de combustible y las mangueras de sustancias de relleno.

### EJEMPLOS

35 A continuación se describirá la presente invención haciendo referencia a los ejemplos como ejemplos habituales y sin intención de limitar el alcance de la presente invención.

#### Ejemplos 1 a 16, ejemplos comparativos 1 a 7

40 Cada una de las composiciones de caucho basado en la epiclohidrina mostradas en las tablas 1 y 2 se amasó con una amasadora y un rodillo abierto para obtener una lámina (i) que presenta un espesor comprendido entre 2 mm y 2,5 mm. En la tabla 3 se muestra una composición de caucho fluorado amasado del mismo modo para preparar una hoja (ii) que presenta un espesor comprendido entre 1 mm y 1,5 mm. Las hojas (i) y (ii) se laminaron entre sí y se prensaron a 160 °C durante 30 minutos a una presión comprendida entre 20 y 25 kg/cm<sup>2</sup> para obtener un laminado de caucho vulcanizado con un espesor comprendido entre 3,5 mm y 4,0 mm.

#### Análisis de la adherencia

50 Se cortó el laminado obtenido en una banda que medía 2,5 cm x 10 cm para preparar una muestra de ensayo de adherencia. Se sometió la muestra a un ensayo de descamación a 25 °C con una velocidad de descamación de 50 mm/min y, a continuación, se midió la resistencia a la descamación (N/cm). Se observó visualmente la descamación. A continuación se indican los criterios del análisis y se muestran en la tabla 4 los resultados del análisis.

Excelente (⊙): las capas estaban firmemente unidas y se provocó la rotura del caucho entre las mismas.

Bueno (○): la resistencia al desprendimiento resultó relativamente buena y no se provocó la rotura del caucho.

55 Malo (Δ): las capas se unieron con poca resistencia a la descamación y se provocó descamación en los bordes.

Deficiente (x): las capas no se unieron en absoluto y se provocó descamación en los bordes.

Los componentes utilizados en los ejemplos y los ejemplos comparativos son los siguientes:

60 \*1: "copolímero de óxido de epiclohidrina-etileno (proporción molar 49:51)" fabricado por Daiso Co., Ltd.

\*2: "homopolímero de epiclohidrina" fabricado por Daiso Co., Ltd.

\*3: "terpolímero de epiclohidrina-óxido de etileno-éter de alilo y glicidilo (proporción molar 52:41:7) fabricado por Daiso Co., Ltd.

\*4: "DHT-4A" fabricado por KyowaChemicalIndustry Co., Ltd.

65 \*5: "P-152" fabricado por Daiso Co., Ltd.



## ES 2 538 221 T3

- \*6: "NK Ester HD-N" fabricado por Shin-NakamuraChemical Co., Ltd.
- \*7: "NK Ester TMPT" fabricado por Shin-NakamuraChemical Co., Ltd.
- \*8: "NK Ester A-TMPT" fabricado por Shin-NakamuraChemical Co., Ltd.
- \*9: "Light Acrylate PE-3A" fabricado por KYOEISHACHEMICAL Co., Ltd.
- 5 \*10: "Light Acrylate PE-4A" fabricado por KYOEISHACHEMICAL Co., Ltd.
- \*11: "ARONIX M-404" fabricado por Toagosei Co., Ltd.
- \*12: "DynamarRC5251 Q" fabricado por 3M
- \*13: "DynamarFC5157" fabricado por 3M
- \*14: "DynamarFC5166" fabricado por 3M
- 10 \*15: "DAIEL G902" fabricado por Daikin Industries, Ltd.
- \*16: "Perhexa 2.5B-40" fabricado por Nippon Oil & Fats Co., Ltd.
- \*17: "TAIC" fabricado por Nippon Kasei Chemical Company Limited.
- \*18: "monómero Daiso DAP 100" fabricado por Daiso Co., Ltd.

Tabla 1:

Formulación Tabla de la composición del caucho basado en la epichlorhidrina (ejemplos 1 a 12)

| Unidad: Partes en peso   | Ejemplo |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|  | 1       | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
| Copolimero ECH-EO *1   | 100     | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Homopolimero ECH *2  |         |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 100 |
| Negro de carbón FEF (sustancia de refuerzo)                          | 50      | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
| Adipato de di (butoxi) etilo (plastificante)                         | 10      | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |
| 2-mercaptobenzimidazol (antioxidante)                                | 0.3     | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Dimetilditiocarbamato de cobre (antioxidante, agente de pegajosidad) | 0.1     | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |     |     |     | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Dietilditiocarbamato de cobre (antioxidante, agente de pegajosidad)  |         |     |     |     |     | 0.1 |     |     |     |     |     |     |
| Dibutilditiocarbamato de cobre (antioxidante, agente de pegajosidad) |         |     |     |     |     |     | 0.1 |     |     |     |     |     |
| Monoestearato de sorbitán (lubricante)                               | 3       | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| Óxido de magnesio (aceptor de ácido)                                 | 3       | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| Hidrotalcita sintética (aceptor de ácido) *4                         | 3       | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| Sal de resina de fenol de DBU (acelerador) *5                        | 1       | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (agente de pegajosidad) *6           | -       | 5   | 10  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Trimetacrilato de trimetilolpropano (agente de pegajosidad) *7       |         |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Triacrilato de trimetilolpropano (agente de pegajosidad) *8          |         |     |     | 5   |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Triacrilato de pentaeritritol (agente de pegajosidad) *9             |         |     |     |     | 5   | 5   | 5   | 5   |     |     |     | 5   |
| Hexaacrilato de pentaeritritol (agente de pegajosidad) *10           |         |     |     |     |     |     |     |     | 5   |     |     |     |
| Hexaacrilato de dipentaeritritol (agente de pegajosidad) *11         |         |     |     |     |     |     |     |     |     | 5   | 3   |     |
| Ditiocarbamato de N-pentametileno de cinc (retardador)               | 0.5     | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| N-ciclohexilftalimida (retardador)                                   | 1       | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonati (vulcanizante)                 | 1.7     | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |

Tabla 2: Formulación Tabla de la composición del caucho basado en la epiclohidrina (ejemplos 13 a 16, ejemplos comparativos 1 a 7)

| Unidad: Partes en peso   | Ejemplo |     |     |     | Ejemplo comparativo |     |     |     |     |     |     |
|--|---------|-----|-----|-----|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|  | 13      | 14  | 15  | 16  | 1                   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| Copolímero ECH-EO *1   | 100     | 100 | 100 |     | 100                 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |     |
| Caucho de terpolímero ECH-EO-AGE *3                                  |         |     |     | 100 |                     |     |     |     |     |     | 100 |
| Negro de carbón FEF (sustancia de refuerzo)                          | 50      | 50  | 50  | 50  | 50                  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
| Adipato de di (butoxiato) etilo (plastificante)                      | 10      | 10  | 10  | 10  | 10                  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |
| 2-mercaptobenzimidazol (antioxidante)                                | 0.3     | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3                 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Dimetilditiocarbamato de cobre (antioxidante, agente de pegajosidad) | 0.1     | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1                 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Dietilditiocarbamato de cobre (antioxidante, agente de pegajosidad)  | 3       | 3   | 3   | 3   | 3                   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| Óxido de magnesio (aceptor de ácido)                                 | 3       | 3   |     | 3   | 3                   | 3   | 3   | 3   | 3   |     | 3   |
| Carbonato de calcio (aceptor de ácido)                               |         | 5   |     |     |                     |     |     |     | 5   |     |     |
| Carbonato de sodio (aceptor de ácido) *12                            |         |     | 12  |     |                     |     |     |     |     | 12  |     |
| Sal de resina de fenol de DBU (acelerador) *5                        |         |     |     | 1   | 1                   | 1   | 1   |     |     |     |     |
| Triacrilato de pentaeritritol (agente de pegajosidad) *9             | 5       | 5   | 5   | 5   |                     |     |     |     |     |     |     |
| Isocianurato de triililo *17   |         |     |     |     |                     | 5   |     |     |     |     |     |
| Monómero de isoftalato de dialilo *18                                |         |     |     |     |                     |     | 5   |     |     |     |     |
| Azufre (acelerador)  | 0.1     |     |     |     |                     |     |     | 0.1 |     |     |     |
| N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (retardador)                   | 1       |     |     |     |                     |     |     | 1   |     |     |     |
| Urea de etileno (agente vulcanizante)                                | 12      |     |     |     |                     |     |     | 12  |     |     |     |
| Ditiocarbamato de N-pentametileno de cinc (acelerador)               |         | 0.5 |     | 0.5 | 0.5                 | 0.5 | 0.5 |     | 0.5 |     | 0.5 |
| N-ciclohexiltioftalimida (retardador)                                |         | 1   |     | 1   | 1                   | 1   | 1   |     | 1   |     | 1   |
| 2,4,6-trimercapto-s-triazina (agente vulcanizante)                   |         | 1   |     |     |                     |     |     |     | 1   |     |     |

(continua)

| Unidad: Partes en peso                               | Ejemplo |    |     |     | Ejemplo comparativo |     |     |   |   |     |     |     |
|--|---------|----|-----|-----|---------------------|-----|-----|---|---|-----|-----|-----|
|  | 13      | 14 | 15  | 16  | 1                   | 2   | 3   | 4 | 5 | 6   | 7   |     |
| Sal de fosfonio cuaternario (acelerador) *13         |         |    | 0.5 |     |                     |     |     |   |   | 0.5 | 0.5 |     |
| Bisfenol S (agente vulcanizante) *14                 |         |    | 2   |     |                     |     |     |   |   |     | 2   |     |
| 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonati (vulcanizante) |         |    |     | 1.7 | 1.7                 | 1.7 | 1.7 |   |   |     |     | 1.7 |

Tabla 3: Formulación Tabla de composición del caucho fluorado

|  | Partes en peso |
|--|----------------|
| Caucho fluorado *15                            | 100            |
| Carbono N-990                                  | 20             |
| Isocianurato de trialilo                       | 3              |
| 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano *16 | 2.5            |

Tabla 4: Resultados del análisis de la adherencia entre ambos cauchos vulcanizados

|                                     | Ejemplo 1  | Ejemplo 2  | Ejemplo 3  | Ejemplo 4  | Ejemplo 5             | Ejemplo 6             | Ejemplo 7             | Ejemplo 8             | Ejemplo 9             | Ejemplo 10            | Ejemplo 11            | Ejemplo 12 |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| Resistencia a la descamación (N/cm) | 20         | 21         | 39         | 28         | 70                    | 58                    | 63                    | 35                    | 56                    | 43                    | 30                    | 25         |
| Estado de la descamación            | ○          | ○          | ⊙          | ⊙          | ⊙                     | ⊙                     | ⊙                     | ⊙                     | ⊙                     | ⊙                     | ⊙                     | ○          |
|                                     | Ejemplo 13 | Ejemplo 14 | Ejemplo 15 | Ejemplo 16 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 7 |            |
| Resistencia a la descamación (N/cm) | 42         | 25         | 27         | 85         | 5                     | 5                     | 5                     | 0                     | 3                     | 9                     | 20                    |            |
| Estado de la descamación            | ⊙          | ○          | ⊙          | ⊙          | Δ                     | Δ                     | Δ                     | X                     | Δ                     | Δ                     | ○                     |            |

Estado de la descamación

El estado de la descamación se analizó del siguiente modo.

Excelente (⊙): las capas estaban firmemente unidas y se provocó la rotura del caucho entre las mismas.

5 Bueno (○): la resistencia al desprendimiento resultó relativamente buena y no se provocó la rotura del caucho.

Malo (Δ): las capas se unieron con poca resistencia a la descamación y se provocó descamación en los bordes.

Deficiente (x): las capas no se unieron en absoluto y se provocó descamación en los bordes.

10 Tal como resultará evidente a partir de los resultados del análisis mostrados en la tabla 4, cuando las láminas de caucho vulcanizado que contienen un caucho basado en la epiclorhidrina que no contiene éter de alilo y glicidilo como una unidad constituyente de los ejemplos 1 a 15 se comparan con los de los ejemplos comparativos 1 a 6, se produjo la descamación de las capas en la superficie de adherencia en todos los laminados de caucho vulcanizado que no contenían el compuesto de (met)acrilato polifuncional de los ejemplos comparativos 1 a 6 y los laminados de caucho vulcanizado presentaron una baja resistencia a la descamación.

15 En cambio, los laminados de caucho vulcanizados que contenían el compuesto de (met)acrilato polifuncional de los ejemplos 3 a 11, 13, 15 y 16 presentaron una adherencia excelente entre los cauchos vulcanizados y las capas no se descamaron en la superficie de adherencia y, por lo tanto, se pudo confirmar que la superficie de adherencia era estable. En los ejemplos 1, 2, 12 y 14, la resistencia a la propia descamación resultó buena, aunque las capas se descamaron en la superficie de adherencia.

20 Cuando el laminado de caucho vulcanizado que contiene un caucho basado en la epiclorhidrina que contiene éter de alilo y glicidilo como unidad constitutiva del ejemplo 16 se comparó con el del ejemplo Comparativo 7, la resistencia a la descamación del laminado de caucho vulcanizado que contenía el compuesto de (met)acrilato polifuncional del ejemplo 16 aumentó notablemente en comparación con la que no contenía el compuesto de (met)acrilato funcional del ejemplo comparativo 7 y, por lo tanto se puede confirmar una mejora evidente en la adherencia.

25

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

30 El laminado de caucho vulcanizado según la presente invención presenta la constitución mencionada anteriormente, de tal modo que las capas de caucho vulcanizado se encuentran firmemente unidas con una adherencia notablemente excelente. Por lo tanto, el laminado resulta muy útil para dichas aplicaciones en las que es necesario que una superficie presente resistencia a la gasolina sulfurosa, la penetración de la gasolina, la gasolina que contiene alcohol, etc., y es necesario que la otra superficie presente resistencia al envejecimiento térmico, resistencia a la intemperie, la gasolina, etc., tales como las mangueras de combustible y las mangueras de sustancias de relleno.

35

**REIVINDICACIONES**

1. Laminado de caucho vulcanizado en el que
- 5 (A) una capa de composición de caucho basado en la epiclorhidrina no vulcanizado y  
 (B) una capa de composición de caucho fluorado no vulcanizado se calientan y se unen,
- en el que la capa de la composición de caucho basado en la epiclorhidrina no vulcanizado (A) comprende:
- 10 (1) un compuesto de (met)acrilatopolifuncional que presenta dos o más grupos (met)acrililo en la molécula; y  
 (2) por lo menos un tipo seleccionado de entre el grupo que comprende un agente vulcanizante basado en la triazina, un agente vulcanizante basado en la tiourea, un agente vulcanizante basado en la quinoxalina y un agente vulcanizante basado en el bisfenol, y
- 15 - en el que la composición de caucho fluorado no vulcanizado (B) comprende un agente vulcanizante basado en peróxido orgánico.
- 20 2. Laminado de caucho vulcanizado según la reivindicación 1, en el que la composición de caucho basado en la epiclorhidrina no vulcanizado (A) comprende además (3) un compuesto de una sal de cobre.
- 25 3. Laminado de caucho vulcanizado según la reivindicación 2, en el que el compuesto de una sal de cobre (3) es una sal de cobre de ácido carboxílico y/o una sal de cobre del ácido ditiocarbámico.
- 30 4. Laminado de caucho vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de (met)acrilato polifuncional (1) presenta tres o más grupos (met)acrililo en la molécula.
5. Laminado de caucho vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente vulcanizante basado en la triazina es la 2,4,6-trimercapto-s-triazina.
- 35 6. Laminado de caucho vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente vulcanizante basado en la tiourea es la 2-mercaptoimidazolina (etilentiourea).
7. Laminado de caucho vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente vulcanizante basado en la quinoxalina es el 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato.
- 40 8. Laminado de caucho vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente vulcanizante basado en el bisfenol es el bisfenol AF y/o el bisfenol S.
- 45 9. Laminado de caucho vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el caucho fluorado de la composición de caucho fluorado no vulcanizado (B) comprende un copolímero de fluoruro de vinilideno y otra olefina copolimerizable que contiene flúor, y la olefina que contiene flúor es por lo menos de un tipo seleccionado de entre el grupo que comprende hexafluoropropeno, pentafluoropropeno, trifluoetileno, trifluorocloroetileno, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilo, éter de perfluometilo y vinilo y éter de perfluopropilo y vinilo.