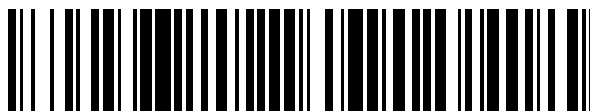


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 653 641**

51) Int. Cl.:

| | | | |
|-------------------|-----------|--------------------|-----------|
| B32B 27/30 | (2006.01) | C08F 220/18 | (2006.01) |
| C08K 5/14 | (2006.01) | C08F 220/22 | (2006.01) |
| C08K 5/19 | (2006.01) | C08F 220/26 | (2006.01) |
| C08K 5/50 | (2006.01) | C08F 220/32 | (2006.01) |
| C08L 33/16 | (2006.01) | C08K 5/00 | (2006.01) |
| F16L 11/04 | (2006.01) | C08G 63/682 | (2006.01) |
| C08J 3/24 | (2006.01) | C08G 63/91 | (2006.01) |
| B32B 7/12 | (2006.01) | C08K 5/49 | (2006.01) |
| B32B 27/08 | (2006.01) | B29C 65/70 | (2006.01) |
| B32B 27/22 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2013 PCT/JP2013/081292**
- 87) Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14080948**
- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013 E 13857491 (8)**
- 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2924055**

54) Título: **Elastómero acrílico, composición del elastómero acrílico, laminado, sustancia transversal y miembro moldeo**

30) Prioridad:

21.11.2012 JP 2012254797

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2018

73) Titular/es:

**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP**

72) Inventor/es:

**KAWASAKI TAKASHI;
KOBARI TSUTOMU y
SHINBORI JO**

74) Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 653 641 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).

Elastómero acrílico, composición del elastómero acrílico, laminado, sustancia transversal y miembro moldeado

Descripción

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un elastómero acrílico, una composición de elastómero acrílico, su laminado, y su producto reticulado y un artículo moldeado. Más específicamente, se refiere a un elastómero acrílico y una composición de elastómero acrílico para laminarse con un elastómero a base de flúor, su laminado, y su producto reticulado y un artículo moldeado.

Antecedentes de la técnica

[0002] Los elastómeros acrílicos y productos reticulados de los mismos son superiores en propiedades físicas incluyendo el calor de oxidación de resistencia, resistencia al aceite, propiedades mecánicas, y las propiedades de deformación por compresión y se han utilizado ampliamente como materiales para piezas de manguera, las partes del sello, y piezas de caucho de antivibración en la sala de máquinas de automóvil. Bajo la creciente demanda de extensa purificación de gas de escape y una mayor potencia del motor, existe recientemente una necesidad de materiales más alta en resistencia de oxidación por calor y resistencia a los ácidos de estas piezas de automóviles.

[0003] Por ejemplo, un elastómero a base de flúor, que es superior en durabilidad y resistencia a los ácidos que elastómeros acrílicos, se pueden utilizar para aumentar la fiabilidad de piezas de caucho mediante la mejora de estas propiedades. Sin embargo, un tal elastómero basado en flúor es inferior en la resistencia a baja temperatura y también es caro y, por tanto, no es adecuado como material para piezas de automóviles que requieren bajo costo y alta fiabilidad al mismo tiempo.

[0004] Por consiguiente, se propuso un método de uso de un elastómero a base de flúor y otro elastómero en combinación. Por ejemplo, es posible mejorar la durabilidad práctica mediante la laminación de un elastómero a base de flúor en la región que tiene particularmente un problema de durabilidad.

[0005] Por otro lado, si un laminado está formado con un elastómero a base de flúor, una propiedad importante demandada para el laminado es adhesividad de capa intermedia del mismo. Cuando la fuerza de adhesión entre capas es baja, el laminado es menos fiable. En particular, al ser los elastómeros basados en flúor menos adhesivos a otros materiales, es extremadamente importante, para la preparación de un laminado menos costoso superior en durabilidad a partir de un elastómero a base de flúor y un elastómero acrílico, aumentar la fuerza de adhesión de estas capas elastómeras.

[0006] Los métodos para aumentar la adhesividad de un elastómero a base de flúor incluyen un método para tratar la superficie de una capa de elastómero a base de flúor con una solución de sodio metálico (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1), un método por el tratamiento de descarga (véase, por ejemplo, Documento de Patente 2), un método por el tratamiento con plasma (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 3), y otros. También se propuso un laminado con propiedades físicas (tales como resistencia a la fragilización de baja temperatura) y adhesividad a capas de caucho no-flúor mejoradas mediante la mezcla de una resina de fluoroplástico en una estructura particular con un caucho de flúor (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 4).

Lista de citas

Literaturas de patentes

50 [0007]

- [Documento de Patente 1] JP-A N° H03-67637
- [Documento de patente 2] JP-A N° 2002-59486
- [Documento de Patente 3] JP-A N° 2009-234216
- [Documento de Patente 4] JP-A N° 2010-42669

Resumen de la invención

Problema técnico

[0008] Sin embargo, los tratamientos de superficie descritos en los Documentos de Patente 1 a 3 sólo hacen el proceso de producción complicado, lo que lleva al aumento de los costes de producción de los laminados tales como productos de manguera. Además, tal tratamiento superficial puede producir un deterioro de la propiedad de sellado del laminado por la degradación de la capa de elastómero. Alternativamente, el método descrito en el Documento de Patente 4, que utiliza solamente un elastómero a base de flúor en una estructura particular, requiere un elastómero de flúor restringido en su tipo, por lo que es difícil diseñar libremente las propiedades del laminado, como la

flexibilidad, según la aplicación de los mismos.

5 **[0009]** Por consiguiente, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un elastómero acrílico superior en adherencia a un elastómero a base de flúor, una composición de elastómero acrílico que lo contiene, su laminado, y su producto reticulado y un artículo moldeado del mismo.

Solución al problema

10 **[0010]** El elastómero acrílico de acuerdo con la presente invención contiene grupos de yodo como grupos de reticulación y el contenido de yodo es de 0,1 a 2% en masa con respecto a la masa total del elastómero.

15 **[0011]** El elastómero acrílico puede contener adicionalmente al menos un grupo reticulante seleccionado de entre el grupo constituido por epoxi, carboxi, y cloro activo y, en tal caso, el contenido del componente del grupo de reticulación aparte de grupo de yodo es 1,5% en masa o menos con respecto a la masa total del elastómero.

[0012] La composición de elastómero acrílico de acuerdo con la presente invención contiene 100 partes en masa del elastómero acrílico descrito anteriormente, además de 1 a 7 partes en masa de un peróxido orgánico, y de 1 a 5 partes en masa de una sal de onio.

20 **[0013]** El peróxido orgánico para uso puede ser, por ejemplo, un peroxicetal y/o un peróxido de dialquilo.

[0014] Alternativamente, la sal de onio para el uso puede ser, por ejemplo, una sal de amonio orgánico y/o una sal de fosfatasa orgánica.

25 **[0015]** El laminado de acuerdo con la presente invención es un laminado de una capa de elastómero acrílico de la composición de elastómero acrílico descrito anteriormente y una capa de elastómero a base de flúor de una composición de elastómero a base de flúor que contiene principalmente un elastómero a base de flúor que contiene grupos de yodo como grupos de reticulación.

30 **[0016]** El producto reticulado de acuerdo con la presente invención es un producto obtenido por reticulación del laminado anteriormente.

35 **[0017]** El artículo moldeado de acuerdo con la presente invención se hace del producto reticulado descrito anteriormente y es, por ejemplo, un componente de la manguera, un componente de sellado, o un componente de caucho de antivibración.

Efectos ventajosos de la invención

40 **[0018]** Es posible según la presente invención formar una capa de elastómero acrílico que es superior en la adhesividad entre capas a una capa de elastómero a base de flúor.

Breve descripción de los dibujos

45 **[0019]** La Figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra el ejemplo de configuración del laminado en la tercera realización de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

50 **[0020]** De aquí en adelante, las realizaciones favorables de la invención se describirán en detalle con referencia a los dibujos. Sin embargo, hay que señalar que la presente invención no se limita por las realizaciones descritas a continuación.

(Primera forma de realización)

55 **[0021]** El elastómero acrílico en la primera realización de la presente invención comprende grupos de yodo como grupos de reticulación y tiene un contenido de yodo de 0,1 a 2% en masa con respecto a la masa total del elastómero.

60 **[0022]** El elastómero acrílico en la presente realización es un copolímero de un éster de alquilo (met)acrílico y un monómero reticulable que contiene un grupo yodo (compuesto de yodo). El "monómero reticulable" anterior es un monómero que tiene un grupo funcional que constituye un sitio reticulable (sitio de reticulación). El elastómero acrílico en la presente realización se puede copolimerizar, según sea necesario, con otros monómeros tales como acetato de vinilo y etileno o con un monómero reticulable que contiene un grupo reticulante distinto del grupo de yodo tal como epoxi, carboxi, o cloro activo.

65

[Éster alquílico de ácido (Met)acrílico]

[0023] El éster (met)alquílico de ácido acrílico es el componente que forma el esqueleto del elastómero acrílico y es posible mediante la selección apropiada de este tipo para regular las propiedades básicas de la composición de elastómero acrílico obtenido como las propiedades físicas en estado normal, resistencia a baja temperatura y resistencia al aceite. El "éster de alquilo de ácido (met)acrílico" anterior es sinónimo de (met)acrilato e incluyen tanto éster de ácido metacrílico de alquilo de ácido (metacrilato) y éster alquílico de ácido acrílico (acrilato).

[0024] Los ejemplos típicos de los ésteres de alquilo del ácido metacrílico incluyen metilo (met)acrilato, etilo (met)acrilato, n-propilo (met)acrilato, n-butilo (met)acrilato, isobutilo (met)acrilato, n-pentilo (met)acrilato, isoamilo (met)acrilato, n-hexilo (met)acrilato, 2-metilpentilo (met)acrilato, n-octilo (met)acrilato, 2-etilhexilo (met)acrilato, n-decilo (met)acrilato, n-dodecilo (met)acrilato, n-octadecilo (met)acrilato, y similares.

[0025] Los ejemplos típicos de los ésteres de alquilo de ácido acrílico incluyen 2-metoxietilo acrilato, 2-etoxietilo acrilato, 2-(n-propoxi)acrilato de etilo, 2-(n-butoxi)acrilato de etilo, 3-metoxipropilo acrilato, 3-etoxipropilo acrilato, 2-(n-propoxi)acrilato de propilo, 2-(n-butoxi)acrilato de propilo, y similares.

[0026] Los ejemplos de los (met)acrilatos de alquilo, que constituyen el elastómero acrílico en la presente realización, no se limitan a los ésteres de alquilo del ácido metacrílico y los ésteres de alcoialquilo de ácido acrílico descritos anteriormente. Estos ésteres de alquilo de (met)acrílico se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

[0027] Es posible ajustar la resistencia a baja temperatura y la resistencia al aceite de la composición o producto reticulado de la misma, ajustando las cantidades de mezcla de estos monómeros insaturados durante la copolimerización. Por ejemplo, cuando un elastómero acrílico se prepara a partir de acrilato de etilo y acrilato de n-butilo, es posible mejorar la resistencia a baja temperatura mediante el aumento de la relación de copolimerización de acrilato de n-butilo y mejorar la resistencia al aceite mediante el aumento de la relación de copolimerización de acetato de acrilato.

[Monómero reticulable]

[0028] El monómero reticulable se copolimeriza con éster (met)acrílico, para hacer el elastómero resultante coreticulable con otra capa de elastómero y por lo tanto mejorar la adhesividad entre capas del laminado obtenido. El elastómero acrílico en la presente realización debe contener un monómero reticulable que contiene un grupo yodo y puede contener, según sea necesario, un monómero reticulable que tiene un grupo funcional diferente de grupo de yodo tal como epoxi, carboxi, o cloro activo.

[0029] Ejemplos de monómero reticulable que contiene grupos de yodo incluyen, pero no se limitan particularmente a, 1-yodometano, 1-yodoetano, 1-yodopropano, 2-yodopropano, 1-yodobutano, 2-yodobutano, 1-yodopentano, 1-yodohexano, 1-yodononano, 1-yodooctano, 1-yododecano, 1-yodododecano, diyodometano, 1,2-diyodoetano, 1,3-diyodopropano, 1,4-diyodobutano, 1,5-diyodopentano, 1,6-diyodohexano, 1,8-diiodooctano, 1,9-diyodononano, 1,10-diiodododecano, 1,12-diiodododecano, yodoformo, y similares. Estos compuestos de yodo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

[0030] El contenido de yodo en el elastómero acrílico en la presente realización se puede determinar de acuerdo con la "absorciometría de extracción de yodo" especificada en JIS K0102: 2013. El contenido de yodo en el elastómero acrílico en la presente realización se controla para que sea de 0,1 a 2 % en masa con respecto a la masa total del elastómero, como fuerza de adherencia, capacidad de procesamiento, y la flexibilidad son tomadas en consideración.

[0031] Cuando el contenido de yodo es inferior a 0,1% en masa con respecto a la masa total del elastómero, el laminado obtenido no tiene suficiente fuerza de adhesión. Alternativamente, cuando el contenido de yodo es de más de 2% en masa con respecto a la masa total del elastómero, el elastómero acrílico tiene menor viscosidad Mooney y se vuelve menos procesable. El contenido de yodo del elastómero acrílico en la presente realización es preferiblemente de 0,1 a 1% en masa con respecto a la masa total del elastómero. Por lo tanto, es posible mejorar la fuerza de adhesión adicionalmente.

[0032] Alternativamente, los ejemplos de los monómeros reticulables que contienen grupos epoxi incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter de glicidilo de alilo, éter de metalilo de glicidilo, y similares. Ejemplos de los monómeros reticulables carboxi que contienen grupo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido 2-pentenoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ésteres monoalquílicos de ácido maleico, ésteres monoalquílicos de ácido fumárico, maleato de monociclohexilo, fumarato de monociclohexilo, ácido cinámico, y similares. Además, ejemplos de los monómeros reticulables que contienen grupos de cloro activos incluyen éter de vinilo 2-cloroetilo, acrilato de 2-cloroetilo, cloruro de vinilbencilo, cloroacetato de vinilo, cloroacetato de alilo, y similares.

[0033] El contenido de los componentes del grupo de reticulación derivados de los monómeros reticulables que

5 tienen un grupo de reticulación aparte de grupo de yodo es preferiblemente 0 a 1,5% en masa con respecto a la masa total del elastómero. Cuando el contenido del componente del grupo de reticulación aparte de grupo de yodo es más de 1,5% en masa, el laminado se endurece significativamente cuando reticulado, que puede dar lugar a la pérdida de su elasticidad de goma.

10 **[0034]** El contenido del componente del grupo de reticulación aparte de grupo yodo en el elastómero acrílico en la presente realización se puede determinar por un método analítico conocido, tal como valoración. El "contenido de los componentes del grupo de reticulación," como se usa en este documento, es el del componente del grupo de reticulación aparte de grupo de yodo cuando se trata de un solo componente y la suma de los contenidos cuando contiene dos o más.

[Otros monómeros]

15 **[0035]** El elastómero acrílico en la presente realización se puede copolimerizar con otros monómeros copolimerizables con los monómeros descritos anteriormente en el intervalo que no perjudique el objeto de la presente invención. Los ejemplos de los otros monómeros copolimerizables con el un elastómero acrílico incluyen, pero no se limitan a, cetonas de vinilo alquilo tales como metilo vinilo cetona, éteres de vinilo tales como éter etílico de vinilo, éteres de alilo tales como alilo éter de metilo, compuestos de vinilo aromático tal como estireno, α -metilestireno, cloroestireno, viniltolueno, y vinilnaftaleno, nitrilos de vinilo tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, compuestos etilénicamente insaturados tales como acrilamida, propileno, butadieno, isopreno, pentadieno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, etileno y propionato de vinilo, acetato de vinilo, y similares.

20 **[0036]** En particular cuando el etileno, entre los monómeros anteriores, se copolimeriza, es posible mejorar la resistencia del elastómero acrílico drásticamente. Sin embargo con el fin de obtener propiedades de baja temperatura favorables sin deterioro de la elasticidad del caucho, es preferible mezclar etileno en una cantidad de 60% en masa o menos con respecto a la masa total del elastómero.

25 **[0037]** Las principales cadenas de elastómeros acrílicos se rompen a menudo bajo la influencia del calor, la luz ultravioleta, u otros, que conduce a un rápido deterioro de las propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Es posible ajustar la reticulación intermolecular del elastómero acrílico obtenido mediante el control de la cantidad de mezcla de acetato de vinilo fácilmente reticulable. Cuando el acetato de vinilo se copolimeriza en la cadena principal del elastómero acrílico, incluso si la cadena principal del elastómero acrílico se escinde por oxidación térmica, acetato de vinilo, ya que funciona como un sitio reticulable, reticula las moléculas escindidas de nuevo, permitiendo así la conservación de las propiedades mecánicas, tales como la flexibilidad, del elastómero acrílico.

30 **[0038]** También es posible ajustar el grado de reticulación intermolecular del elastómero acrílico obtenido mediante el control de la cantidad de mezcla de acetato de vinilo. Sin embargo, el contenido de acetato de vinilo es preferentemente 20% en masa o menos con respecto a la masa total del elastómero. Cuando la velocidad de copolimerización de acetato de vinilo está en el intervalo, es posible suprimir el deterioro de sus propiedades mecánicas, preservando al mismo tiempo la resistencia oxidante de calor del elastómero acrílico.

35 **[0039]** El elastómero acrílico en la presente realización se prepara por copolimerización de los monómeros descritos anteriormente por un método conocido tal como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en solución, o polimerización en masa. La polimerización en emulsión es particularmente preferible entre varios métodos de polimerización.

40 **[0040]** Como se ha descrito anteriormente en detalle, debido a que el elastómero acrílico en la presente realización contiene grupos de yodo como grupos de reticulación en una cantidad particular, se da un laminado mejorado en la adhesividad a un elastómero a base de flúor y por lo tanto superior en adhesividad entre capas. Además, es posible, mediante el uso del elastómero acrílico en la presente realización, obtener una composición de elastómero acrílico superior en fuerza de adhesión de capa intermedia y el laminado del mismo con un elastómero a base de flúor y el producto reticulado puede ser utilizado favorablemente como un artículo moldeado tal como parte de la manguera, parte de sellado, o parte de caucho de antivibración.

(Segunda realización)

45 **[0041]** La composición de elastómero acrílico en la segunda realización de la presente invención contiene el elastómero acrílico de la primera realización anterior, un peróxido orgánico, y una sal de onio. La "composición de elastómero acrílico" de arriba es una composición en la que 50% en masa o más de los elastómeros mezclados es el elastómero acrílico. Ejemplos de los elastómeros mezclados con el elastómero acrílico incluyen cauchos de epiclorhidrina, cauchos de nitrilo, cauchos de nitrilo hidrogenados, cauchos de cloropreno, cauchos de etileno-propileno, cauchos de silicona, cauchos de polietileno clorosulfonado, y similares.

50 [Peróxido orgánico]

[0042] La composición de elastómero acrílico en la presente realización contiene un peróxido orgánico en una cantidad de 1 a 7 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del mayor elastómero acrílico de componente. La adición de un peróxido orgánico a la composición de elastómero acrílico en una cantidad tal conduce a la mejora de la adhesividad al elastómero a base de flúor.

[0043] Sin embargo, cuando el contenido del peróxido orgánico es inferior a 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero acrílico, el laminado obtenido es inferior en resistencia adhesiva, dando lugar a la exfoliación. Alternativamente, cuando el contenido de peróxido orgánico es más de 7 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero acrílico, el laminado se endurece de manera significativa durante la preparación, perdiendo su elasticidad de goma. El contenido de peróxido orgánico es preferiblemente 1,5 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero acrílico para la mejora de la fuerza adhesiva, procesabilidad y flexibilidad.

[0044] Los ejemplos de los peróxidos orgánicos añadidos a la composición de elastómero acrílico en la presente realización incluyen, pero no se limitan a, t-butilo peróxido de cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-hexilo, 1,1-di-(t-hexilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-(t-hexilperoxi)ciclohexano, 1,1-di-(t-butilperoxi)-2-metilciclohexano, 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-di-(t-butilperoxi)butano, 2,2-di-(4,4-di-(t-butilperoxi)ciclohexilo)propano, n-butilo 4,4-di-(t-butilperoxi)valerato, peróxido de dicumilo, di(2-t-butilperoxiisopropilo)benceno, 2,5-dimetilo-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetilo-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, y similares.

[0045] Entre los peróxidos orgánicos anteriores, peroxicetales y peróxidos de dialquilo son preferibles. A medida que estos compuestos muestran comportamiento de descomposición favorable en el proceso de producción para el laminado, es posible obtener un laminado superior en adherencia y elasticidad de goma. Los peróxidos orgánicos anteriores se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

[Sal de onio]

[0046] La composición de elastómero acrílico en la presente realización contiene una sal de onio en una cantidad de 1 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del mayor elastómero acrílico de componente. Las funciones de sal de onio como un acelerador de reticulación en la composición de elastómero acrílico y, cuando se utiliza con el peróxido orgánico descrito anteriormente, permite la producción de un laminado mejorado en la adhesividad a la composición de elastómero a base de flúor y por lo tanto superior en adhesividad entre capas.

[0047] Sin embargo, cuando el contenido de sal de onio es menor que 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero acrílico, el laminado obtenido muestra menor adhesividad y provoca la separación de la capa de elastómero acrílico de la capa de elastómero a base de flúor. Alternativamente cuando el contenido de sal de onio es más de 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero acrílico, la composición de elastómero acrílico se vuelve menos procesable. El contenido de sal de onio en la composición de elastómero acrílico es preferiblemente de 2 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero acrílico y por tanto es posible mejorar la fuerza de adherencia y capacidad de procesamiento de la capa de elastómero acrílico adicionalmente.

[0048] La sal de onio añadida a la composición de elastómero acrílico no está particularmente limitada y puede ser una sal orgánica de amonio, una sal de fosfonio orgánico, o similares. Ejemplos típicos de las sales de amonio orgánicos incluyen cloruro de tetra-n-butilamonio, cloruro de trimetilfenilamonio, cloruro de trimetilestearilamonio, cloruro de trimetilaurilamonio, cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de dimetildiestearilamonio, cloruro de tributilbencilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, bromuro de metiltrifenilamonio, bromuro de etiltrifenilamonio, bromuro de trimetilfenilamonio, trimetilbencilamonio, bromuro de esteariltrimetilamonio, tiocianato de tetrabutilamonio, y similares.

[0049] Los ejemplos típicos de las sales de fosfonio orgánicas incluyen cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de metiltrifenilfosfonio, bromuro de etiltrifenilfosfonio, butiltrifenilfosfonio, bromuro de hexiltrifenilfosfonio, bromuro de benciltrifenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, bromuro de 4-butoxibenciltrifenilfosfonio, cloruro de aliltributilfosfonio, bromuro de 2-propiniltrifenilfosfonio, cloruro de metoxipropiltributilfosfonio, y similares. Estas sales de onio tales como sales de amonio y de fosfonio orgánicas se pueden usar solas o en combinación de dos o más.

[Otros componentes]

[0050] La composición de elastómero acrílico en la presente realización puede contener un agente de reticulación y un acelerador de reticulación, además de los componentes descritos anteriormente. Puede contener además una carga, un agente de refuerzo, un plastificante, un lubricante, un agente antioxidante, un estabilizante, un agente de acoplamiento de silano, un monómero multifuncional, y/o similares de acuerdo al propósito de la aplicación práctica del producto.

[0051] El agente de reticulación no está particularmente limitado y los comúnmente utilizados para la reticulación de

composiciones de caucho acrílico se pueden añadir. El agente de reticulación que tiene grupos epoxi como grupos de reticulación es preferiblemente un compuesto de imidazol y el que contiene grupos carboxi como grupos de reticulación es preferiblemente un compuesto poliamina o una mezcla del mismo con un compuesto de guanidina. Alternativamente, el agente de reticulación que contiene grupos de cloro activo como grupos de reticulación es preferiblemente un compuesto de azufre, tal como una combinación de azufre o un donador de azufre y un jabón de metal de ácido graso o una combinación de una sal de ácido ditiocarbámico o el derivado del mismo y el ácido tritiocianúrico.

[0052] Los ejemplos de los compuestos de imidazol utilizados como los agentes de reticulación incluyen 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-metilo-2-etilimidazol, 1-bencilo-2-metilimidazol, 1-bencilo-2-etilimidazol, 1-bencilo-2-etilo-5-metilimidazol, 1-bencilo-2-fenilimidazol, sal trimelitato de 1-bencilo-2-fenilimidazol, 1-aminoetilimidazol, 1-aminoetilo-2-metilimidazol, 1-aminoetilo-2-etilimidazol, 1-cianoetilo-2-metilimidazol, 1-cianoetilo-2-fenilimidazol, 1-cianoetilo-2-etilo-4-metilimidazol, 1-cianoetilo-2-undecilimidazol, trimelitato de 1-cianoetilo-2-metilimidazol, 1-cianoetilo-2-fenilimidazol trimelitato, aductos de ácido 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolilo-(1)']-etilo-s-triazina-isocianúrico, 1-cianoetilo-2-fenilo-4,5-di-(cianoethoximetilo)imidazol, N-(2-metilimidazolilo-1-etilo)urea, N,N'-bis-(2-metilimidazolilo-1-etilo)urea, 1-(cianoetilaminoetilo)-2-metilimidazol, N,N'-[2-metilimidazolilo-(1)-etilo]-adipoldiamida, N,N'-[2-metilimidazolilo-(1)-etilo]-dodecanodiodiamida, N,N'-[2-metilimidazolilo-(1)-etilo]-eicosanodiodiamida, 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolilo-(1)']-etilo-s-triazina, 2,4-diamino-6-[2'-undecilimidazolilo-(1)']-etilo-s-triazina, cloruro de 1-dodecilo-2-metilo-3-bencilimidazol, cloruro de 1,3-dibencilo-2-metilimidazol, y similares.

[0053] Los ejemplos de los compuestos de poliamina incluyen compuestos de poliamina aromáticos tales como 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-diaminodifenilsulfuro, 1,3-bis(4-aminofenoxi)-2,2-dimetilpropano, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)pentano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenilo]propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenilo]sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, bis(4-3-aminofenoxi)fenilosulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenilo]hexafluoropropano, 3,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-diaminobenzanilida, y bis[4-(4-aminofenoxi)fenilo]sulfona; compuestos de poliamina alifáticos tales como hexametildiamina, carbamato de hexametildiamina, N,N'-dicinamildeno-1,6-hexanodiamina, dietilentriamina, trietilenetetramina, y tetraetilenpentamina; y similares.

[0054] Los ejemplos de los compuestos de guanidina incluyen guanidina, tetrametilguanidina, dibutilguanidina, difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, y similares.

[0055] La cantidad de los agentes de reticulación añadidos no está particularmente limitada, pero preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la composición de elastómero acrílico excluyendo el agente de reticulación. Por tanto, es posible llevar a cabo tratamiento de reticulación necesaria y suficiente.

[0056] El acelerador de reticulación, que se añade para el ajuste de la velocidad de reticulación, se puede añadir en cualquier cantidad en el intervalo que no perjudique los efectos ventajosos de la presente invención. Cuando un grupo epoxi que contiene elastómero acrílico se usa como el grupo reticulante, el acelerador de reticulación para uso puede ser un agente de resina epoxi de curado tal como un ácido orgánico, un anhídrido de ácido, una amina, azufre, o un compuesto de azufre.

[0057] El material de carga y el agente de refuerzo puede ser cualquiera de los utilizados comúnmente en la aplicación de caucho y ejemplos típicos de los mismos incluyen negro de carbono, sílice, arcilla, talco, carbonato de calcio, y similares. La cantidad total de estos materiales de relleno y agentes de refuerzo añadidos es preferiblemente de 20 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la composición de elastómero acrílico con exclusión de los materiales de carga y agentes de refuerzo, desde el punto de vista de la eficacia en el refuerzo de elastómero acrílico.

[0058] El plastificante para el uso puede ser uno cualquiera de los plastificantes comunes usados en la solicitud de caucho y sus ejemplos incluyen plastificantes basados en éster, plastificantes a base de éter de polioxitileno, plastificantes basados en trimelitato, y similares. Para eficacia de plastificación necesaria y suficiente, la cantidad de plastificante añadido es preferiblemente de 50 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición de elastómero acrílico excluyendo el plastificante.

[0059] El monómero multifuncional para uso puede ser uno cualquiera de monómeros multifuncionales comunes utilizados en la solicitud de caucho y sus ejemplos incluyen cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacrilato de trimetilolpropano, y similares. La cantidad del monómero multifuncional añadida es preferiblemente de 1 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la composición de elastómero acrílico excluyendo el monómero multifuncional.

[0060] La composición de elastómero acrílico se prepara por amasado de un elastómero acrílico, un peróxido orgánico, una sal de onio y, según sea necesario, otros componentes tales como aceleradores de reticulación y agentes de relleno en un aparato de caucho amasado comúnmente utilizado. Los ejemplos de los aparatos de goma de amasado utilizados entonces incluyen rollos, amasadoras, mezcladores Banbury, mezcladores internos,

extrusoras biaxiales, y similares.

[Método de producción para la composición de elastómero acrílico]

5 **[0061]** La composición de elastómero acrílico en la presente realización se prepara mezclando el elastómero acrílico que contiene grupo de yodo, el peróxido orgánico, y la sal de onio se ha descrito anteriormente, respectivamente, en ciertas cantidades, añadiendo, según sea necesario, además, otros componentes tales como un acelerador de reticulación y una carga, y amasando la mezcla resultante en un aparato de caucho amasado en común a una temperatura de la temperatura de reticulación o inferior. El aparato de caucho amasado utilizado entonces puede ser un rodillo, una amasadora, un mezclador Banbury, un mezclador interno, un extrusor biaxial, o similares.

10 **[0062]** Aunque el momento del peróxido orgánico y la sal de onio mezclado no está particularmente limitado, se añade preferiblemente antes de que el elastómero acrílico se reticula, por ejemplo, durante el período cuando se añaden diversos agentes de composición y se amasaron con el elastómero acrílico. Por tanto, es posible reticular y unir la capa de elastómero acrílico a la capa de elastómero a base de flúor firmemente incluso sin tratamiento especial de la superficie.

15 **[0063]** Como se ha descrito anteriormente en detalle, la composición de elastómero acrílico en la presente realización contiene principalmente un elastómero acrílico que contiene grupos de yodo como grupos de reticulación en una cantidad particular y por lo tanto, se mejora en la adhesividad a la composición de elastómero a base de flúor y da un laminado superior en la adherencia entre capas.

(Tercera realización)

25 **[0064]** En lo sucesivo, se describirá el laminado en la tercera realización de la presente invención. La Figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra el ejemplo de configuración del laminado de la presente forma de realización. Como se muestra en la Figura 1, el estratificado 1 de la presente realización es un laminado que consta de una capa de elastómero acrílico 11 y una capa de elastómero a base flúor 12. La capa de elastómero acrílico 11 se hace de la composición de elastómero acrílico de la segunda realización descrita anteriormente y la capa de elastómero a base de flúor 12 se hace de un elastómero a base de composición de flúor que contiene principalmente el elastómero basado en flúor que tiene grupos de yodo como grupos reticulantes.

30 **[0065]** Aunque la Figura 1 muestra un laminado que tiene una estructura de laminación que consiste en una capa de elastómero acrílico 11 y una capa de elastómero a base de flúor 12, la presente invención no está limitada a la misma y el laminado 1 puede ser un laminado que consta de una o más capas de elastómero acrílico 11 y una o más capas de elastómero a base de flúor 12. en tal caso, las capas de elastómero acrílico 11 y las capas de elastómero a base de flúor 12 se laminan alternativamente.

35 **[0066]** Además, el laminado 1 de la presente realización puede tener una capa distinta de la capa de elastómero acrílico 11 y la capa de elastómero a base de flúor 12. Por ejemplo, puede tener una estructura en la que fibras de refuerzo se apilan. En tal caso, las fibras de refuerzo se adhieren a una o ambas de la capa de elastómero acrílico 11 y la capa de elastómero a base de flúor 12.

[Capa de elastómero acrílico 11]

40 **[0067]** La capa de elastómero acrílico 11 se prepara por moldeo de la composición de elastómero acrílico anteriormente descrito de la segunda realización en la forma de capa o lámina.

[Capa de elastómero basado en flúor 12]

45 **[0068]** La capa de elastómero a base de flúor 12 se prepara por moldeo de la composición de elastómero a base de flúor, al menos, que contiene el elastómero a base de flúor que tiene grupos de yodo como grupos de reticulación en la forma de capa o lámina. La "composición de elastómero a base de flúor" es una composición de elastómero a base de flúor, en la que 50% en masa o más del elastómero es un elastómero a base de flúor. Ejemplos de los elastómeros mezclados con el elastómero a base de flúor incluyen cauchos de epíclorhidrina, cauchos de nitrilo, cauchos de nitrilo hidrogenados, cauchos de cloropreno, cauchos de etileno-propileno, cauchos de silicona, cauchos de polietileno clorosulfonado, y similares.

<Elastómero a base de flúor>

50 **[0069]** El elastómero a base de flúor, que es el componente principal de la composición de elastómero a base de flúor para la preparación de la capa de elastómero a base de flúor 12, no está particularmente limitada, si el elastómero contiene átomos de flúor y grupos adicionalmente de yodo como grupos reticulantes. El elastómero que contiene grupos de yodo a base de flúor como grupos reticulantes se prepara, por ejemplo, por polimerización de la mezcla anterior en presencia de un compuesto de yodo como agente de transferencia de cadena.

<Peróxido orgánico y monómero multifuncional>

[0070] La composición de elastómero a base de flúor de la presente realización puede contener, según sea necesario, un peróxido orgánico y/o un monómero multifuncional. El peróxido orgánico y el monómero multifuncional reticulan las mismas o diferentes cadenas de polímero del elastómero a base de flúor unas con otras. Es posible mediante la reticulación de las cadenas de polímero mejorar la resistencia a la tracción y también la elasticidad de la capa de elastómero a base de flúor 12. El elastómero a base de flúor reticulado obtenido mediante reticulación con un peróxido orgánico o un monómero multifuncional, es superior en resistencia a la oxidación de calor y resistencia a los ácidos y por lo tanto adecuado como el laminado.

[0071] El peróxido orgánico mezclado con la composición de elastómero basado en flúor no está particularmente limitado y ejemplos de los mismos incluyen el peróxido de t-butilo cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-hexilo, 1,1-di-(t-hexilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-(t-hexilperoxi)ciclohexano, 1,1-di-(t-butilperoxi)-2-metilciclohexano, 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-di-(t-butilperoxi)butano, 2,2-di-(4,4-di-(t-butilperoxi)ciclohexilo)propano, n-butilo 4,4-di-(t-butilperoxi)valerato, peróxido de dicumilo, di(2-t-butilperoxi-isopropilo)benceno, 2,5-dimetilo-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetilo-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, y similares.

[0072] La cantidad del peróxido mezclado es preferiblemente de 0,05 a 10 partes en masa y más preferiblemente de 1,0 a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente principal elastómero basado en flúor. Es porque, cuando la cantidad de mezcla del peróxido orgánico es inferior a 0,05 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero a base de flúor, el peróxido orgánico es menos eficaz en la reacción de reticulación, dando un producto reticulado con una resistencia insuficiente. Alternativamente, cuando la cantidad de mezcla del peróxido orgánico es más de 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero a base de flúor, el producto reticulado se vuelve más difícil, perdiendo posiblemente su elasticidad de goma.

[0073] Por otro lado, el monómero multifuncional también no está particularmente limitado y ejemplos del mismo incluyen cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacrilformal, trimelitato de trialilo, N,N'-m-fenileno bismaleimida, tereftalato de dipropargilo, ftalato de dialilo, tetraaliliterephtalamida, fosfato de trialilo, y similares.

[0074] La cantidad de mezcla de estos monómeros multifuncionales es preferiblemente 0,001 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente principal elastómero basado en flúor. Cuando la cantidad de mezcla de los monómeros multifuncionales es menos de 0,001 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero a base de flúor, los monómeros multifuncionales se vuelven menos eficaces en la reticulación de la composición, dando lugar a deterioro de la resistencia del producto reticulado. Alternativamente, cuando la cantidad de mezcla de los monómeros multifuncionales es más de 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero a base de flúor, el producto reticulado se vuelve más difícil, perdiendo posiblemente su elasticidad de goma.

[0075] Estos peróxidos orgánicos y monómeros multifuncionales se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

<Otros componentes>

[0076] La composición de elastómero a base de flúor puede contener, según sea necesario, diversos aditivos tales como negro de carbono, agentes de refuerzo, agentes suavizantes, agentes antioxidantes, agentes de reticulación, aceleradores de reticulación, cargas, coadyuvantes de elaboración, plastificantes, colorantes, estabilizadores, auxiliares de adhesión, aceptores de ácido, agentes de liberación, agentes de mejora de conductividad, potenciadores de conductividad de calor, agentes de superficie no adhesivos, agentes que proporcionan flexibilidad, mejoradores de resistencia al calor y retardantes de llama. Uno o más agentes de reticulación y aceleradores distintos de los peróxidos orgánicos y los monómeros multifuncionales descritos anteriormente de reticulación pueden mezclarse.

<Método de producción para la composición de elastómero a base de flúor>

[0077] La composición de elastómero a base de flúor en la presente forma de realización se prepara mediante la mezcla del grupo- de yodo que contiene elastómero a base de flúor descrito anteriormente, según sea necesario, un peróxido orgánico y un monómero multifuncional, y adicionalmente otros agentes de mezcla tales como cargas y amasado de la mezcla resultante en un aparato de amasado de caucho utilizado comúnmente. Los ejemplos del aparato de goma de amasado para su uso incluyen rollos, amasadoras, mezcladores Banbury, mezcladores internos, extrusoras biaxiales, y similares.

[0078] Cuando se añade un peróxido orgánico o un monómero multifuncional a la composición de elastómero a base de flúor, el método de adición no está particularmente limitado. Es posible lograr una fuerte adhesividad entre capas mediante el uso de un método de adición que antes de la reticulación adhesión entre la capa de elastómero a base de flúor 12 y la capa de elastómero acrílico 11, por ejemplo durante el periodo en que el elastómero de flúor y diversos agentes de composición se amasan.

[0079] Debido a que el laminado 1 de la presente realización tiene una capa de elastómero acrílico formado con una composición que contiene un elastómero acrílico que tiene grupos de yodo como grupos reticulantes y una capa de elastómero a base de flúor formadas con una composición que contiene un elastómero a base de flúor que tiene grupos de yodo como grupos de reticulación, el elastómero acrílico y el elastómero basado en flúor son coreticulables entre sí. Es posible de esta manera mejorar la adhesividad entre la capa de elastómero acrílico y la capa de elastómero a base de flúor.

(Cuarta realización)

[0080] El producto reticulado en la cuarta realización de la presente invención se prepara por reticulación del laminado de la tercera realización descrita anteriormente. La capa de composición de elastómero acrílico 11 y la capa de composición de elastómero de flúor 12 están deseablemente reticuladas y unidas entre sí, como los elastómeros están reticulados entre sí en la interfaz. Así, en la presente forma de realización, estas capas están reticuladas, ya que se superponen, para dar un producto reticulado. Es posible de esta manera obtener un laminado más superior en fuerza de adhesión entre capas.

[0081] El método de reticulación utilizado entonces no está particularmente limitado y un método de reticulación común, tal como la reticulación de prensa, la reticulación de vapor, o la reticulación por haz de electrones pueden ser utilizadas. La temperatura de reticulación y el período de reticulación se pueden seleccionar adecuadamente según la composición de las composiciones de elastómero y el tipo del agente de reticulación utilizado, pero normalmente, la reacción de reticulación se lleva a cabo a de 100 a 200°C durante 1 a 10 horas.

[0082] Una o ambas de la capa de elastómero acrílico 11 y la capa de elastómero a base de flúor 12 pueden ser tratadas en la superficie antes de reticularse el laminado 1. A medida que el elastómero acrílico y el elastómero basado en flúor son coreticulables en el laminado 1 descrito anteriormente, es posible lograr una fuerte adhesividad de reticulación incluso sin tal tratamiento de superficie.

[0083] Debido a que el producto reticulado de la presente forma de realización se prepara por reticulación del laminado de la tercera realización, se incrementa la adhesividad entre capas entre la capa de elastómero a base de flúor y la capa de elastómero acrílico. En particular en el laminado de la tercera realización descrita anteriormente, ya que ambos de los principales elastómeros de componentes de la capa de elastómero acrílico y la capa de elastómero a base de flúor contienen grupos de yodo como grupos reticulantes, los elastómeros se coreticulan entre sí. Como resultado, es posible sin complicación del proceso de producción integrar múltiples capas de elastómero y preparar un laminado reticulado en el que las capas de elastómero están estrechamente adheridas entre sí.

(Quinta realización)

[0084] En lo sucesivo, se describirá el artículo moldeado en la quinta realización de la presente invención. El producto reticulado de la cuarta realización descrita anteriormente puede ser moldeado en diversas formas después de la reticulación. Por lo tanto, el artículo moldeado de la presente realización, que se prepara por moldeo el producto reticulado de la cuarta realización descrita anteriormente, es, por ejemplo, una parte de tubo flexible, una parte de sellado, o una parte de caucho de antivibración preparada con el producto reticulado de la cuarta forma de realización.

[0085] Los ejemplos de las secciones de manguera incluyen mangueras de enfriamiento de aceite de transmisión, mangueras de enfriamiento de aceite de motor, mangueras de conductos de aire, mangueras de turbo intercooler, mangueras de aire caliente, mangueras del radiador, mangueras de dirección asistida, mangueras de línea de combustible, mangueras de drenaje de línea, y otros automóviles, máquinas de construcción, equipo hidráulico, y similares. Estas secciones de manguera pueden tener filamentos de refuerzo o alambres incrustados en las mangueras o herida en la capa exterior de las mangueras de caucho, como se practica comúnmente.

[0086] Los ejemplos de las partes del sello incluyen juntas de cubierta de cabeza de motor, juntas del colector de aceite, retenes, empaquetaduras de sello de contacto, juntas tóricas, juntas de estanqueidad de transmisión, ejes de manivela, juntas de sellado del eje de levas, vástagos de válvula, sellos de dirección asistida, sellos de cubierta de correa, botas de velocidad constante, botas de cremallera y piñón, y similares.

[0087] Los ejemplos de las piezas de goma de antivibración incluyen poleas de amortiguación, cojines de soporte centrales, casquillos de suspensión, y similares.

[0088] El artículo moldeado de la presente realización, que se prepara con el producto reticulado de la cuarta forma de realización, es superior en la adherencia entre capas y, además, muestra favorable resistencia a baja temperatura por la capa de elastómero acrílico y favorable resistencia a la oxidación de calor por la capa de elastómero a base de flúor. En consecuencia, es posible producir a bajo coste un artículo moldeado superior en durabilidad, resistencia a la oxidación de calor, y resistencia a baja temperatura.

Ejemplos

[0089] De aquí en adelante, los efectos ventajosos de la presente invención se describirán específicamente con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención. En los ejemplos siguientes, los laminados de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se prepararon respectivamente a partir de composiciones de elastómeros acrílicos diferentes en composición y la adhesividad entre capas de los mismos se examinó después de la reticulación.

[0090] Específicamente, ocho tipos de elastómeros acrílicos A a H se prepararon primero mediante los métodos y en las condiciones mostradas a continuación. Los métodos de análisis del elastómero acrílico son los siguientes:

(1) Contenido de yodo

[0091] El contenido de iones de yoduro (% en masa) se determinó según JIS K0102: 2013 (36,1 Absorciometría de extracción de yodo).

(2) Contenido de grupo epoxi

[0092] El contenido de grupos epoxi (% en masa) se determinó por medición de acuerdo con el método especificado en JIS K7236: 2001.

(3) Contenido del grupo carboxi

[0093] El contenido de grupos carboxi (% en masa) se determinó mediante la solubilización del elastómero acrílico en tolueno y la posterior valoración de neutralización usando hidróxido de potasio.

(4) Componente de monómero

[0094] La relación de componentes de cada unidad de monómero (relación de masas) se determinó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

<Preparación de elastómero acrílico A>

[0095] 17 kg de solución de alcohol polivinílico parcialmente saponificado acuosa al 4% en masa y 22 g de acetato de sodio se colocaron en un vaso de reacción que tiene una capacidad de 40 litros y la mezcla se mezcló a fondo con un agitador, para dar una suspensión homogénea. Después de la sustitución del aire del tanque de cabeza con nitrógeno, la mezcla se agitó adicionalmente. Después de mantenerse la mezcla a 55°C, los componentes de monómero (5,5 kg de acrilato de etilo, 5,5 kg de acrilato de n-butilo y 0,011 kg de 1,10-diiododecano) y 2 kg de solución hidroperóxida de t-butilo de 0,5 masa % se añadieron a la misma a través de puertos de inyección separados, para iniciar la polimerización. La temperatura en el tanque se mantuvo a 55°C durante la reacción y la reacción se terminó después de 6 horas, para dar una solución de polímero.

[0096] Posteriormente, se añadieron 20 kg de solución acuosa de borato de sodio 0,3% en masa a la solución de polímero resultante para la solidificación del polímero. El polímero se deshidrató y se secó, para dar un elastómero acrílico A. El elastómero acrílico A tenía un contenido de yodo de 0,1% en masa y la siguiente composición de copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo = 50,0: 49,9.

<Preparación de elastómero acrílico B>

[0097] Un elastómero acrílico B se preparó por un método en una condición similar a las usadas para la preparación del elastómero acrílico A anterior, excepto que los componentes de monómero utilizados como materias primas para el elastómero acrílico se cambió a 5,5 kg de acrilato de etilo, 5,5 kg de acrilato de n-butilo y 0,066 kg de 1,6-diiodohexano.

[0098] El elastómero acrílico B tenía un contenido de yodo de 0,6% en masa y la siguiente composición de copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo = 50,0: 49,4.

<Preparación de elastómero acrílico C>

[0099] Un elastómero acrílico C se preparó por un método en una condición similar a las usadas para la preparación del elastómero acrílico A anterior, excepto que los componentes de monómero utilizados como materias primas para el elastómero acrílico se cambió a 5,5 kg de acrilato de etilo, 5,5 kg de acrilato de n-butilo, y 0,22 kg de 1,6-diiodohexano.

[0100] El elastómero acrílico C tenía un contenido de yodo de 2,0% en masa y la siguiente composición de

copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo = 49,0: 49,0.

<Preparación de elastómero acrílico D>

5 [0101] 17 kg de solución de alcohol polivinílico parcialmente saponificado acuosa al 4% en masa y 22 g de acetato de sodio se colocaron en un vaso de reacción que tiene una capacidad de 40 litros y la mezcla se mezcló a fondo con un agitador, para dar una suspensión homogénea. Después de la sustitución del aire del tanque de cabeza con nitrógeno, se suministró etileno bajo presión en la cabeza del depósito y la presión se ajustó a 4 MPa. La mezcla se agitó adicionalmente y, después de mantenerse la mezcla a 55°C, los componentes de monómero (5,5 kg de acrilato de etilo, 5,5 kg de acrilato de n-butilo y 0,066 kg de 1,10-diiododecano) y 2 kg de solución acuosa hidroperóxida de t-butilo 0,5 % en masa se añadieron al mismo a través de puertos de inyección separados, para iniciar la polimerización. La temperatura en el tanque se mantuvo a 55°C durante la reacción y la reacción se terminó después de 6 horas, para dar una solución de polímero.

15 [0102] Posteriormente, se añadieron 20 kg de solución acuosa de borato de sodio 0,3% en masa a la solución de polímero resultante para la solidificación del polímero. El polímero se deshidrató y se secó, para dar un elastómero acrílico D. El elastómero acrílico D tenía un contenido de yodo de 0,6% en masa y la siguiente composición de copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo: unidad de monómero de etileno = 48,4: 48,0: 3,0.

<Preparación de elastómero acrílico E>

25 [0103] Un elastómero acrílico E se preparó por un método en una condición similar a las usadas para la preparación del elastómero acrílico A anterior, excepto que los componentes de monómero utilizados como materias primas para el elastómero acrílico se cambió a 5,5 kg de acrilato de etilo, se añadieron 5,5 kg de acrilato de n-butilo, y 0,11 kg de 1,10-diiododecano y, además, 0,168 kg de malato de mono-n-butilo.

30 [0104] El elastómero acrílico E tenía un contenido de yodo de 1% en masa, un contenido de grupos carboxilo de 0,4% en masa, y la siguiente composición de copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo = 49,5: 49,1.

<Preparación de elastómero acrílico F>

35 [0105] Un elastómero acrílico F se preparó mediante un método en una condición similar a las usadas para la preparación del elastómero acrílico A anterior, excepto que los componentes de monómero utilizados como materias primas para el elastómero acrílico se cambió a 5,5 kg de acrilato de etilo, se añadieron 5,5 kg de acrilato de n-butilo y 0,066 kg de 1,10-diiododecano y, además, 0,156 kg de metacrilato de glicidilo.

40 [0106] El elastómero acrílico F tenía un contenido de yodo de 0,6% en masa, un contenido de grupo epoxi de 0,4% en masa, y la siguiente composición de copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo: unidad de monómero de etileno = 48,0: 48,0: 3,0.

<Preparación de elastómero acrílico G>

45 [0107] Un elastómero acrílico G se preparó por un método en una condición similar a las usadas para la preparación del elastómero acrílico A anterior, excepto que los componentes de monómero utilizados como materias primas para el elastómero acrílico se cambió a 5,5 kg de acrilato de etilo, se añadieron 5,5 kg de acrilato de n-butilo, y 0,11 kg de 1,10-diiododecano y, además, 0,625 kg de metacrilato de glicidilo.

50 [0108] El elastómero acrílico G tenía un contenido de yodo de 1,0% en masa, un contenido de grupo epoxi de 1,6% en masa, y la siguiente composición de copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo = 49,0: 48,4.

55 <Preparación de elastómero acrílico H>

60 [0109] Un elastómero acrílico H se preparó mediante un método en una condición similar a las usadas para la preparación del elastómero acrílico A anterior, excepto que los componentes de monómero utilizados como materias primas para el elastómero acrílico se cambió a 5,5 kg de acrilato de etilo y 5,5 kg de acrilato de n-butilo y 1,10-diiododecano no se utilizó (0 kg). El elastómero acrílico H tenía la siguiente composición de copolímero de relación de masa: unidad de monómero de acrilato de etilo: unidad de monómero de acrilato de n-butilo = 50,0: 50,0.

<Preparación de laminados>

65 [0110] Cada una de las composiciones (no reticuladas) basadas en flúor de elastómero preparadas en las composiciones (relación de masas) que se muestran en la siguiente Tabla 1 se moldeó en la forma de una lámina

que tiene un espesor de 2,5 mm, formando una capa de elastómero a base de flúor.

[Tabla 1]

| Componente | Composición (parte por masa) |
|--------------------------|------------------------------|
| Elastómero de flúor | 100 |
| Carbon MT | 20 |
| Isocianurato de trialilo | 4 |
| Perhexa V40 | 1,5 |

[0111] Los elastómeros acrílicos de A a H descritos anteriormente y otros materiales se amasaron con un rodillo abierto de 8 pulgadas en la composición (relación de masas) mostrada en las siguientes Tablas 2 y 3, para dar composiciones de elastómeros respectivamente acrílicos de los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos 1 - 7, Cada una de estas composiciones de elastómero (no reticuladas) acrílicas se moldearon en la forma de una lámina que tiene un espesor de 2,5 mm, formando una capa de elastómero acrílico. La capa de elastómero acrílico y la capa de elastómero a base de flúor descritas anteriormente se unen entre sí, y el laminado se trata con calor en una prensa de calor calentada con vapor a 160°C durante 35 minutos, para dar un producto reticulado de cada laminado en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

[Tabla 2]

| Componente | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 | Ejemplo 11 |
|------------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Elastómero acrílico | A | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | B | - | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | C | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - | - |
| | D | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - |
| | E | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - |
| | F | - | - | - | - | - | - | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | G | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lubricante | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Negro de carbono | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| Peróxido orgánico | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Sal de onio | 2 | 2 | 2 | 2 | - | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 5 |
| | Bromuro de esteariltrimetilamonio | - | - | - | 2 | - | - | - | - | - | - |
| Bromuro de tetra-n-butilfosfonio | R | R | R | R | R | R | R | R | R | R | R |
| Resultado de prueba de adhesividad | 1,2 | 1,6 | 1,9 | 1,7 | 1,6 | 2,5 | 4,9 | 4,7 | 4,5 | 3,5 | 4,8 |
| Fuerza de pelado (N/mm) | | | | | | | | | | | |

[Tabla 3]

| Componente | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 7 |
|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Elastómero acrílico | A | - | - | - | - | - | - |
| | B | - | - | - | - | - | - |
| | C | - | - | - | - | - | - |
| | D | - | - | - | - | - | - |
| | E | - | - | - | - | - | - |
| | F | - | - | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | G | 100 | - | - | - | - | - |
| | H | - | 100 | - | - | - | - |
| Lubricante | Ácido esteárico | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Negro de carbono | Carbono HALF | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| Peróxido orgánico | Perhaxa V40 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | - | 1,5 | 10 |
| Sal de onio | Bromuro de esteariltrimetilamonio | 2 | 2 | - | 2 | 7 | 2 |
| | Bromuro de tetra-n-butilfosfonio | - | - | - | - | - | - |
| Resultado de prueba de adhesividad | Estado de exfoliación | endurecido | espumado | RT | RT | endurecido | endurecido |
| | Fuerza de pelado (N/mm) | - | - | 0,5 | 1,2 | - | - |

[0112] Los reactivos usados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos en las tablas 1 a 3 anteriores son los siguientes:

- 5 - Elastómero a base de flúor: DAI-EL G801 (producido por Daikin Industries, Ltd., que contienen grupos de yodo)
- MT de carbono: Asahi # 15 (producido por Asahi Carbon Co., Ltd.)
- HAF de carbono: Seast # 3 (producido por Tokai Carbon Co., Ltd.)
- Trialilisocianurato (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- Perhexa V40 (producido por NOF Corporation)
- 10 - Acido esteárico: LUNAC S-90 (producido por Kao Corporation)
- Bromuro de estearilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- Bromuro de tetra-n-butilfosfonio (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

15 **[0113]** A continuación, la adhesividad entre capas (resistencia a la exfoliación, estado de exfoliación) del producto reticulado (muestra de ensayo) de cada uno de los laminados de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se examinó mediante los métodos mostrados a continuación.

(Adhesividad entre capas)

20 **[0114]** La adherencia entre capas se evaluó en base a la resistencia al pelado de cada muestra de ensayo, que se determinó mediante la realización de prueba de pelado de 180° de cada espécimen de prueba en un medidor de tracción a una velocidad de despegado de 50 mm/minuto. Además, se observó el estado de exfoliación de cada muestra de ensayo. Los resultados anteriores se resumen en las Tablas 2 y 3. En los resultados de la prueba de estado de exfoliación que se muestran en las Tablas 2 y 3 anteriores, "R" indica que la muestra de ensayo se rompió; "RT" indica que la muestra de prueba se separó en la interfaz; "endurecido" indica que la muestra de ensayo perdió la elasticidad del caucho, la prohibición de la medición; y "espumado" indica que se espumó la cara de laminación de la muestra de ensayo, prohibiendo la medición.

30 **[0115]** Como es obvio a partir de los resultados de las Tablas 2 y 3 anteriores, los laminados de los Ejemplos 1 a 11, que fueron preparados dentro del alcance técnico de la presente invención, dieron laminados reticulados superiores en fuerza de adhesión entre capas entre la capa de elastómero a base de flúor y la capa de elastómero acrílico incluso sin tratamiento especial de la superficie. Por el contrario, los laminados reticulados de los Ejemplos Comparativos 1 a 7 eran inferiores en adhesividad entre capas a los de los Ejemplos 1 a 11.

35 **[0116]** Estos resultados demuestran que es posible de acuerdo con la presente invención proporcionar un laminado, un producto reticulado, y un artículo moldeado de calidad superior de la adhesividad entre capas.

Lista de signos de referencia

40 **[0117]**

- 1: Laminado
- 11: Capa de elastómero acrílico
- 12: Capa de elastómero basado en flúor

45

50

55

60

65

Reivindicaciones

- 5 **1.** Un elastómero acrílico, que comprende grupos de yodo como reticulación de los grupos y que tiene un contenido de yodo de 0,1 a 2% en masa con respecto a la masa total del elastómero como se determina de acuerdo con JIS K0102: 2013 (36,1 absorciometría de extracción de yodo), en el que el elastómero acrílico es un copolímero de un éster de alquilo (met)acrílico y un monómero reticulable que contiene un grupo de yodo, y es capaz de ser copolimerizado con otros monómeros o con un monómero reticulable que contiene un grupo reticulante distinto de grupo yodo;
- 10 el monómero reticulable que contiene un grupo yodo es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1-yodometano, 1-yodoetano, 1-yodopropano, 2-yodopropano, 1-yodobutano, 2-yodobutano, 1-yodopentano, 1-yodohexano, 1-yodononano, 1-yodooctano, 1-yododecano, 1-yodododecano, diyodometano, 1,2-diyodoetano, 1,3-diyodopropano, 1,4-diyodobutano, 1,5-diyodopentano, 1,6- diyodohexano, 1,8-diyodooctano, 1,9-diyodononano, 1,10-diyododecano, 1,12-diyodododecano, y yodoformo.
- 15 **2.** El elastómero acrílico según la reivindicación 1, que comprende además al menos un grupo reticulante seleccionado de entre el grupo constituido por epoxi, carboxi, y cloro activo y que tiene un contenido del componente del grupo de reticulación aparte de grupo de yodo de 1,5% en masa o menos con respecto a la masa total del elastómero, en el que el contenido de grupos epoxi se determinó de acuerdo con JIS K7236: 2001 y el contenido de grupos carboxi se determina por solubilización del elastómero acrílico en tolueno y la posterior valoración de
- 20 neutralización usando hidróxido de potasio.
- 3.** Una composición de elastómero acrílico, que comprende 100 partes en masa del elastómero acrílico según la reivindicación 1 o 2, de 1 a 7 partes en masa de un peróxido orgánico, y de 1 a 5 partes en masa de una sal de onio.
- 25 **4.** La composición de elastómero acrílico según la reivindicación 3, en el que el peróxido orgánico es un peroxicetal y/o un peróxido de dialquilo.
- 5.** La composición de elastómero acrílico según la reivindicación 3 o 4, en el que la sal de onio es una sal de amonio orgánico y/o una sal de fosfonio orgánico.
- 30 **6.** Una lámina (1) que comprende una capa de elastómero acrílico (11) de la composición de elastómero acrílico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 y una capa basada en flúor de elastómero (12) de una composición de elastómero a base de flúor que contiene principalmente un flúor a base de elastómero que tiene grupos de yodo como grupos reticulantes.
- 35 **7.** Un producto reticulado obtenido mediante la reticulación de la lámina (1) de acuerdo con la reivindicación 6.
- 8.** Un artículo moldeado, que comprende el producto reticulado de acuerdo con la reivindicación 7.
- 40 **9.** El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 8 que es una parte de tubo flexible, una parte de sellado, o una parte de goma de antivibración.

45

50

55

60

65

