

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 893**

51 Int. Cl.:

B32B 25/08	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)
C08K 5/16	(2006.01)
C08L 27/12	(2006.01)
B32B 1/08	(2006.01)
B32B 25/14	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)
C08K 5/29	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2014 PCT/JP2014/079987**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15072491**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2014 E 14862699 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3069870**

54 Título: **Material laminado, método para fabricar el mismo y composición de fluorocaucho**

30 Prioridad:

15.11.2013 JP 2013237046

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

16.11.2018

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12 Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**KUWAJIMA, YUUKI;
FUKUOKA, SHOJI;
KOMAZAWA, KOZUE;
TAEDA, MAYUKO y
TERADA, JUNPEI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 689 893 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

Material laminado, método para fabricar el mismo y composición de fluorocaucho

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a materiales laminados, a métodos para fabricar los mismos y a composiciones de fluorocaucho.

10 **Técnica anterior**

El aumento actual en la preocupación medioambiental conduce a la preparación de un marco legal para impedir la volatilización de combustibles. En particular, el campo de los automóviles, principalmente en los Estados Unidos, muestra una tendencia significativa a suprimir la volatilización de combustibles, y tiene una necesidad creciente de materiales que tengan excelentes propiedades de barrera frente a combustibles.

15 Específicamente, se usa un manguito laminado que incluye una capa de barrera de fluororresina (capas distintas a la capa de barrera son capas de caucho) para lograr permeabilidad al combustible favorablemente baja como manguito de caucho de transporte de combustible. Sin embargo, una fuerte demanda de reducción en la carga medioambiental produce un requisito de permeabilidad al combustible mucho menor.

El fluorocaucho es excelente en diversas propiedades tales como resistencia al calor, resistencia al aceite y resistencia al envejecimiento, y por tanto se propone su uso como material de caucho para las capas distintas a la capa de barrera anterior.

25 Sin embargo, la fluororresina, cuando se usa para la capa de barrera, presenta dificultad para unirse al fluorocaucho, el contramaterial, de las capas interior y exterior. En el caso de usar el fluorocaucho para las capas interior y exterior, las técnicas tradicionales sólo han logrado una unión relativamente fácil entre una fluororresina que tiene poca permeabilidad al combustible y un fluorocaucho.

30 Por ejemplo, el documento de patente 1 divulga un manguito para tuberías de combustible de automóviles, que incluye un material laminado unido firmemente de una capa interior que es un artículo moldeado de una fluororresina ternaria de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/fluoruro de vinilideno, una capa exterior que es un artículo moldeado reticulado de un caucho de epiclorohidrina combinado con una sal de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y una sal de fosfonio orgánico o una combinación de NBR/PVC, y una capa más interior que es un artículo moldeado reticulado de una composición para la reticulación de caucho de NBR o fluorocaucho combinado con una sal de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y una sal de fosfonio orgánica.

40 **Lista de referencias**

- Bibliografía de patente

Documento de patente 1: JP H08-169085 A

45 **Sumario de invención**

- Problema técnico

50 Teniendo en cuenta la situación anterior, la presente invención se refiere a proporcionar un material laminado en el que una capa de fluororresina y una capa de fluorocaucho están unidas firmemente incluso cuando la capa de fluororresina contiene una fluororresina que tiene permeabilidad al combustible excelentemente baja.

- Solución al problema

55 Los inventores han realizado estudios sobre un material laminado en el que una capa de fluororresina y una capa de fluorocaucho están unidas firmemente incluso cuando la capa de fluororresina contiene una fluororresina que tiene permeabilidad al combustible excelentemente baja, y se han centrado en una composición de fluorocaucho para formar la capa de fluorocaucho.

60 Entonces, los inventores han encontrado que el uso de una composición de fluorocaucho que contiene un fluorocaucho que tiene un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina, dentro de un intervalo específico y un compuesto multifuncional básico específico permite la unión firme entre la capa de fluororresina y la capa de fluorocaucho incluso cuando la capa de fluororresina, que es el contramaterial, está formada a partir de una fluororresina que tiene permeabilidad al combustible excelentemente baja. De ese modo, los inventores han completado la presente invención.

65

- 5 Específicamente, la presente invención se refiere a un material laminado que incluye: una capa de fluorocaucho (A); y una capa de fluororresina (B) apilada sobre la capa de fluorocaucho (A), siendo la capa de fluorocaucho (A) una capa formada a partir de una composición de fluorocaucho, conteniendo la composición de fluorocaucho un fluorocaucho (a1) y un compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de 5,70 Å o mayor, teniendo el fluorocaucho (a1) un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina, de 0,35 o menor, estando formada la capa de fluororresina (B) a partir de una fluororresina (b1) que tiene un coeficiente de permeabilidad al combustible de $2,0\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor.
- 10 La fluororresina (b1) es al menos una seleccionada del grupo que consiste en policlorotrifluoroetileno, un copolímero que contiene clorotrifluoroetileno y un copolímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/fluoruro de vinilideno, teniendo el copolímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/fluoruro de vinilideno una razón de copolimerización (razón molar en %) de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/fluoruro de vinilideno = (de 75 a 95)/(de 0,1 a 10)/(de 0,1 a 19).
- 15 La composición de fluorocaucho contiene un agente de vulcanización de peróxido.
- 20 El fluorocaucho (a1) es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de fluoruro de vinilideno/ $\text{CH}_2=\text{CFR}^1$ (en el que R^1 es un grupo fluoroalquilo C1-C12 lineal o ramificado), un copolímero de tetrafluoroetileno/propileno, un copolímero de tetrafluoroetileno/propileno/fluoruro de vinilideno, un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno/perfluoro(alquil vinil éter), un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno/tetrafluoroetileno/perfluoro(alquil vinil éter)/etileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno y un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno/tetrafluoroetileno.
- 25 El compuesto multifuncional básico tiene preferiblemente dos o más grupos funcionales seleccionados de $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NHCOOH}$, $-\text{NHCOO}^-$, $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (en el que R^1 y R^2 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12), $-\text{NR}^3\text{R}^4$ (en el que R^3 y R^4 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12) y $-\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ (en el que R^3 , R^4 y R^5 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12), y tiene más preferiblemente dos o más grupos funcionales seleccionados de $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (en el que R^1 y R^2 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12) y $-\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ (en el que R^3 , R^4 y R^5 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12).
- 30 El compuesto multifuncional básico es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina y $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (en el que n es de 5 a 12), y más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina y hexametilendiamina.
- 35 El material laminado de la presente invención tiene preferiblemente una fuerza de unión entre capas inicial de 5 N/cm o superior.
- 40 En el material laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) está apilada preferiblemente sobre ambos lados de la capa de fluororresina (B).
- Además, en el material laminado de la presente invención, la capa de fluororresina (B) está apilada preferiblemente sobre ambos lados de la capa de fluorocaucho (A).
- 45 El material laminado de la presente invención incluye además preferiblemente una capa de caucho libre de flúor (C1a), y la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y la capa de caucho libre de flúor (C1a) están apiladas preferiblemente en el orden expuesto.
- 50 El material laminado de la presente invención incluye además preferiblemente una capa de caucho libre de flúor (D1a), y las capas están apiladas preferiblemente en el orden de la capa de caucho libre de flúor (D1a), la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y la capa de caucho libre de flúor (C1a); en el orden de la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B), la capa de caucho libre de flúor (D1a) y la capa de caucho libre de flúor (C1a); o en el orden de la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B), la capa de caucho libre de flúor (C1a) y la capa de caucho libre de flúor (D1a).
- 55 En el material laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) preferiblemente están unidas mediante vulcanización entre sí.
- 60 La presente invención también se refiere a un método para fabricar un material laminado que incluye: mezclar un fluorocaucho (a1) y un compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de 5,70 Å o mayor para proporcionar una composición de fluorocaucho; apilar una capa de fluorocaucho no vulcanizado preparada moldeando la composición de fluorocaucho y una capa de fluororresina; y vulcanizar la capa de fluorocaucho no vulcanizado y la capa de fluororresina apilada, conteniendo la composición de fluorocaucho el fluorocaucho (a1) y el compuesto multifuncional básico, teniendo el fluorocaucho (a1) un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina, de 0,35 o menor, estando formada la capa de fluororresina a partir de una fluororresina (b1) que tiene un coeficiente de permeabilidad al combustible de $2,0\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor.
- 65

La presente invención también se refiere a una composición de fluorocaucho que incluye un fluorocaucho (a1) y un compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de 5,70 Å o mayor, teniendo el fluorocaucho (a1) un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina, de 0,35 o menor.

- Efectos ventajosos de la invención

Puesto que el material laminado de la presente invención tiene la configuración mencionada anteriormente, la capa de fluororresina y la capa de fluorocaucho pueden unirse firmemente incluso cuando la capa de fluororresina contiene una fluororresina que tiene permeabilidad al combustible excelentemente baja.

Descripción de realizaciones

El material laminado de la presente invención incluye una capa de fluorocaucho (A) y una capa de fluororresina (B) apilada sobre la capa de fluorocaucho (A).

A continuación se describen los componentes constitutivos respectivos.

(A) Capa de fluorocaucho

La capa de fluorocaucho (A) es una capa formada a partir de una composición de fluorocaucho.

La capa de fluorocaucho (A) se obtiene habitualmente moldeando una composición de fluorocaucho para proporcionar una capa de fluorocaucho no vulcanizado, y vulcanizando luego la capa de fluorocaucho no vulcanizado.

La composición de fluorocaucho contiene un fluorocaucho (a1) y un compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de 5,70 Å o mayor, y el fluorocaucho (a1) tiene un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina, de 0,35 o menor.

El uso en combinación del fluorocaucho y el compuesto multifuncional básico específicos permite la unión firme entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) incluso cuando la capa de fluororresina (B) contiene una fluororresina (b1) que tiene permeabilidad al combustible excelentemente baja. La composición de fluorocaucho anterior también es un aspecto de la presente invención.

El fluorocaucho (a1) es un fluorocaucho no vulcanizado. El fluorocaucho (a1) tiene un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina, de 0,35 o menor. El uso del fluorocaucho (a1) que tiene un coeficiente de absorción específico de este tipo permite la unión firme entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B).

Con el fin de unir más firmemente la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} es preferiblemente de 0,25 o menor, más preferiblemente de 0,15 o menor, todavía más preferiblemente de 0,10 o menor. Si tiene un coeficiente de absorción demasiado alto, el propio caucho se deteriora enormemente, produciendo una mala influencia sobre la unión.

Con el fin de unir firmemente la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} es preferiblemente de 0,01 o superior, más preferiblemente de 0,03 o superior, todavía más preferiblemente de 0,05 o superior. Si tiene un coeficiente de absorción demasiado bajo, el caucho no forma una parte requerida para la unión, produciendo una mala influencia sobre la unión.

El fluorocaucho (a1) se forma habitualmente a partir de un polímero amorfo que tiene un átomo de flúor que está acoplado con un átomo de carbono que constituye la cadena principal y tiene elasticidad de caucho. El fluorocaucho (a1) no tiene habitualmente un punto de fusión obvio.

El coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} tras poner en contacto el fluorocaucho (a1) con trietilamina se determina mediante el siguiente método.

En primer lugar, se disuelven completamente 0,56 g de un polímero (fluorocaucho) en 10 cc de acetona, tetrahidrofurano (THF) o metil etil cetona (MEK), y luego se añaden 4,9 g de trietilamina a lo mismo. Se traslada la disolución a una placa Petri, y la acetona, THF o MEK se evapora. La placa Petri junto con el residuo en la misma se calienta en un tanque de temperatura constante de 70 °C durante 3 h. Se analiza una película del polímero tras el calentamiento mediante espectroscopía infrarroja (IR) en la atmósfera de aire.

En los resultados de análisis de IR, la intensidad de pico a 1720 cm^{-1} , definiéndose el coeficiente de absorción a de

3000 a 3030 cm^{-1} como 1,0, se define como coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} .

Con el fin de unir firmemente la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el fluorocaucho (a1) es preferiblemente un fluorocaucho vulcanizable con peróxido. El fluorocaucho vulcanizable con peróxido puede ser cualquier fluorocaucho que tenga una porción vulcanizable con peróxido.

Los ejemplos de métodos de introducción de la porción vulcanizable incluyen un método de copolimerización de un monómero que puede dar una porción vulcanizable en la polimerización del fluorocaucho, y un método de uso de un compuesto que puede dar una porción vulcanizable, tal como un compuesto de bromo o un compuesto de yodo, como un iniciador de la polimerización o un agente de transferencia de cadena.

Los ejemplos del monómero que puede dar una porción vulcanizable incluyen monómeros utilizables para un copolímero de $\text{VdF/CH}_2=\text{CFRf}^1$ que va a mencionarse más adelante.

Los ejemplos del compuesto de bromo y el compuesto de yodo incluyen compuestos utilizables para el copolímero de $\text{VdF/CH}_2=\text{CFRf}^1$ que va a mencionarse más adelante.

El fluorocaucho (a1) puede tener al menos uno de un átomo de yodo y un átomo de bromo, y la suma de las cantidades de los mismos es preferiblemente del 0,001 al 10 % en peso. La suma de las cantidades del átomo de yodo y el átomo de bromo es más preferiblemente del 0,01 al 5 % en peso, todavía más preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso.

El contenido en yodo puede determinarse tal como sigue. En primer lugar, se mezclan 12 mg de una muestra (fluorocaucho) con 5 mg de Na_2SO_3 . Luego, se disuelven 30 mg de una mezcla de Na_2CO_3 y K_2CO_3 a 1:1 (razón en peso) en 20 ml de agua pura para proporcionar un líquido de absorción. Con este líquido de absorción, la mezcla de muestra se quema en un matraz de combustión de cuarzo en una atmósfera de oxígeno. El sistema se deja reposar durante 30 minutos, y luego se determina el contenido en yodo usando un cromatógrafo iónico 20A (Shimadzu Corp.). La curva de calibración se obtiene usando una disolución patrón de KI que contiene 0,5 ppm o 1,0 ppm de iones de yodo.

Los sitios de unión del átomo de yodo y el átomo de bromo pueden ser cada uno un extremo de la cadena principal o un extremo de una cadena lateral del fluorocaucho (a1), o pueden ser ambos de ellos, por supuesto. En un fluorocaucho (a1) de este tipo, el extremo de yodo o el extremo de bromo sirve como punto de vulcanización (porción vulcanizable). Esto permite la producción de un fluorocaucho vulcanizado que tiene una alta densidad de vulcanización y vulcanización con peróxido más fácilmente.

En el fluorocaucho (a1), la cantidad del monómero que puede dar una porción vulcanizable es preferiblemente del 0,01 al 10 % en moles, más preferiblemente del 0,01 al 2 % en moles, en todas las unidades de monómero.

El fluorocaucho (a1) es más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de fluoruro de vinilideno ($\text{VdF/CH}_2=\text{CFRf}^1$) (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE)/propileno, un copolímero de TFE/propileno/VdF, un copolímero de etileno/TFE/perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE), un copolímero de hexafluoropropileno (HFP)/TFE/etileno, un copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno, un copolímero de etileno/HFP, un copolímero de VdF/HFP y un copolímero de VdF/HFP/TFE.

El PAVE es preferiblemente un monómero representado por $\text{CF}_2=\text{CF-ORf}^2$ en el que Rf^2 es un grupo perfluoroalquilo C1-C5.

Los ejemplos del PAVE incluyen perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(etil vinil éter), perfluoro(propil vinil éter) y perfluoro(butil vinil éter). Se prefiere perfluoro(metil vinil éter).

Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el fluorocaucho (a1) es más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de $\text{VdF/CH}_2=\text{CFRf}^1$ (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), un copolímero de TFE/propileno, un copolímero de TFE/propileno/VdF, un copolímero de VdF/HFP/TFE, un copolímero de etileno/TFE/PAVE, un copolímero de VdF/HFP y un copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno; más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de $\text{VdF/CH}_2=\text{CFRf}^1$ (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), un copolímero de TFE/propileno, un copolímero de TFE/propileno/VdF, un copolímero de etileno/TFE/PAVE, un copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno y un copolímero de VdF/HFP; todavía más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de $\text{VdF/CH}_2=\text{CFRf}^1$ (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), un copolímero de TFE/propileno, un copolímero de TFE/propileno/VdF, un copolímero de etileno/TFE/PAVE y un copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno; de manera particularmente preferible al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de $\text{VdF/CH}_2=\text{CFRf}^1$ (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), un copolímero de TFE/propileno/VdF y un copolímero de TFE/propileno.

El fluorocaucho (a1) puede incluir no sólo uno de los mencionados anteriormente sino también dos o más de los mismos.

- 5 Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el fluorocaucho (a1) es preferiblemente un copolímero de TFE/propileno.

10 Con el fin de proporcionar un material laminado en el que la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) están unidas firmemente y que tiene una permeabilidad al combustible excelentemente baja y una excelente resistencia al combustible, el fluorocaucho (a1) es también preferiblemente un copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12).

15 La composición de fluorocaucho que contiene el fluorocaucho (a1) y un compuesto multifuncional básico en el que el fluorocaucho (a1) es un copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12) es también un aspecto de la presente invención. En este caso, la composición de fluorocaucho contiene preferiblemente un agente de vulcanización de peróxido.

20 Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ (en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12) (a continuación en el presente documento, también denominado simplemente "copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ ") satisface preferiblemente una razón de $VdF/CH_2=CFRf^1$ de 20/80 a 87/13 (razón en moles), más preferiblemente de 22/78 a 87/13 (razón en moles), todavía más preferiblemente de 70/30 a 86/14 (razón en moles), de manera particularmente preferible de 74/26 a 83/17.

25 El copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ es preferiblemente un copolímero que consiste sólo en VdF y un fluoromonómero representado por la siguiente fórmula (1):



30 (en la que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), o un copolímero que consiste sólo en VdF , el fluoromonómero representado por la siguiente fórmula (1):



35 (en la que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), y un monómero copolimerizable con VdF y el fluoromonómero representado por la fórmula (1).

40 En este caso, el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ es un copolímero que consiste esencialmente en VdF y el fluoromonómero representado por la fórmula (1) o un copolímero que consiste esencialmente en VdF , el fluoromonómero representado por la fórmula (1) y el monómero copolimerizable. Estos copolímeros pueden producirse usando un emulsionante reactivo en la medida en que los efectos de la presente invención no se vean alterados. Los copolímeros pueden tener, por ejemplo, un extremo l derivado de un agente de transferencia de cadena.

45 Más preferiblemente, el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ es un copolímero que consiste sólo en VdF y el fluoromonómero representado por la fórmula (1) y la razón en moles entre la unidad de VdF y la unidad derivada del fluoromonómero representado por la fórmula (1) es de 80/20 a 20/80.

50 Además, preferiblemente, la razón en moles entre la unidad de VdF y la unidad derivada del fluoromonómero representado por la fórmula (1) en el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ es de 85/15 a 50/50 y la cantidad de la unidad de monómero copolimerizable es del 1 al 50 % en moles en todas las unidades de monómero.

Las cantidades de las unidades de monómero respectivas son valores determinados mediante RMN.

55 El copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ tiene preferiblemente al menos uno de un átomo de yodo y un átomo de bromo, y la suma de las cantidades de los mismos es preferiblemente del 0,001 al 10 % en peso. La suma de las cantidades del átomo de yodo y el átomo de bromo es más preferiblemente del 0,01 al 5 % en peso, todavía más preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso.

60 El contenido en yodo puede determinarse tal como sigue. En primer lugar, se mezclan 12 mg de una muestra (fluorocaucho) con 5 mg de Na_2SO_3 . Luego, 30 mg de una mezcla de Na_2CO_3 y K_2CO_3 a 1:1 (razón en peso) disueltos en 20 ml de agua pura para proporcionar un líquido de absorción. Con este líquido de absorción, la mezcla de muestra se quema en un matraz de combustión de cuarzo en una atmósfera de oxígeno. El sistema se deja reposar durante 30 minutos, y luego se determina el contenido en yodo usando un cromatógrafo iónico 20A (Shimadzu Corp.). La curva de calibración se obtiene usando una disolución patrón de KI que contiene 0,5 ppm o 1,0 ppm de iones de yodo.

Los sitios de unión del átomo de yodo y el átomo de bromo pueden ser cada uno un extremo de la cadena principal o un extremo de una cadena lateral del fluorocaucho, o pueden ser ambos de ellos, por supuesto. En un fluorocaucho de este tipo, el extremo de yodo o el extremo de bromo sirve como punto de vulcanización (porción vulcanizable). Esto permite la producción de un fluorocaucho vulcanizado que tiene una alta densidad de vulcanización y vulcanización con peróxido más fácilmente.

El copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ puede producirse usando, por ejemplo, un monómero que contiene yodo o bromo como monómero que puede dar una porción vulcanizable, o un compuesto de bromo o un compuesto de yodo como iniciador de la polimerización o agente de transferencia de cadena.

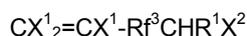
En el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$, el fluoromonómero representado por la fórmula (1) es preferiblemente un monómero en el que Rf^1 es un grupo fluoroalquilo lineal, más preferiblemente un monómero en el que Rf^1 es un grupo perfluoroalquilo lineal. El número de carbonos de Rf^1 es preferiblemente de 1 a 6.

Los ejemplos del fluoromonómero representado por la fórmula (1) incluyen $CH_2=CFCF_3$, $CH_2=CFCF_2CF_3$, $CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$ y $CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ y se prefiere 2,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por $CH_2=CFCF_3$.

En el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$, el monómero copolimerizable puede ser cualquier monómero (excluyendo un monómero que puede dar una porción vulcanizable) que es copolimerizable con fluoruro de vinilideno y el fluoromonómero representado por la fórmula (1), y pueden usarse un monómero o dos o más monómeros.

El monómero copolimerizable es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno, perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(etil vinil éter), perfluoro(propil vinil éter), clorotrifluoroetileno, trifluoroetileno, hexafluoroisobuteno, fluoruro de vinilo, etileno, propileno y alquil vinil éteres. La cantidad del monómero copolimerizable en el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ es preferiblemente del 0 al 50 % en moles, más preferiblemente del 1 al 50 % en moles, en todas las unidades de monómero.

En el copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$, el monómero que puede dar una porción vulcanizable puede ser, por ejemplo, un monómero que contiene yodo o bromo representado por la siguiente fórmula:



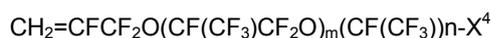
(en la que X^1 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o $-CH_3$; Rf^3 es un grupo fluoroalquileno, un grupo perfluoroalquileno, un grupo fluoro(poli)oxialquileno o un grupo perfluoro(poli)oxialquileno; R^1 es un átomo de hidrógeno o $-CH_3$; X^2 es un átomo de yodo o un átomo de bromo); un monómero que contiene yodo o bromo representado por la siguiente fórmula:



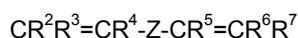
(en la que X^1 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o $-CH_3$; Rf^3 es un grupo fluoroalquileno, un grupo perfluoroalquileno, un grupo fluoro(poli)oxialquileno o un grupo perfluoro(poli)oxialquileno; X^2 es un átomo de yodo o un átomo de bromo) (preferiblemente, un monómero que contiene yodo representado por la fórmula: $CH_2=CH(CF_2)_nI$ (en la que n es un número entero de 2 a 8); un monómero representado por la siguiente fórmula:



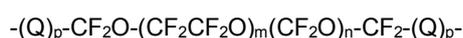
(en la que m es un número entero de 0 a 5; n es un número entero de 1 a 3; X^3 es un grupo ciano, un grupo carboxilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de yodo o un átomo de bromo); un monómero representado por la siguiente fórmula:



(en la que m es un número entero de 0 a 5; n es un número entero de 1 a 3; X^4 es un grupo ciano, un grupo carboxilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de yodo, un átomo de bromo o $-CH_2OH$); y un monómero representado por la siguiente fórmula:

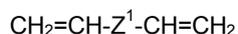


(en la que R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 pueden ser iguales o diferentes entre sí, y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C5; Z es un grupo alquileno C1-C18, un grupo cicloalquileno C3-C18, un grupo alquileno u oxialquileno C1-C10 al menos parcialmente fluorado o un grupo (per)fluoropolioxialquileno representado por la siguiente fórmula:



(en la que Q es un grupo alquileo u oxialquileo; p es 0 o 1; m/n es de 0,2 a 5) y que tiene un peso molecular de 500 a 10000), cada uno de los cuales es lineal o ramificado y puede tener un átomo de oxígeno).

Los ejemplos del compuesto representado por la fórmula: $CR^2R^3=CR^4-Z-CR^5=CR^6R^7$ incluyen $CH_2=CH-(CF_2)_2-CH=CH_2$, $CH_2=CH-(CF_2)_4-CH=CH_2$, $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$, y monómeros representados por la siguiente fórmula:



en la que Z^1 es un grupo fluoropolioxialquileo representado por $-CH_2OCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_{m1}(CF_2O)_{n1}-CF_2-CH_2OCH_2-$ (en la que $m1/n1$ es 0,5) y que tiene un peso molecular de 2000.

En una realización preferida, el monómero que puede dar una porción vulcanizable es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$, $CH_2=CHCF_2CF_2I$ y $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$.

Con el fin de mejorar la densidad de vulcanización y dar un buen endurecimiento por compresión en la vulcanización con peróxido, el monómero que puede dar una porción vulcanizable es de manera particularmente preferible $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$.

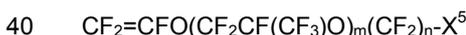
En otra realización preferida, el monómero que puede dar una porción vulcanizable es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros que contienen yodo o bromo representado por la siguiente fórmula:



(en la que X^1 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o $-CH_3$; Rf^3 es un grupo fluoroalquileo, un grupo perfluoroalquileo, un grupo fluoropolioxialquileo o un grupo perfluoropolioxialquileo; R^1 es un átomo de hidrógeno o $-CH_3$; X^2 es un átomo de yodo o un átomo de bromo); monómeros que contienen yodo o bromo representados por la siguiente fórmula:



(en la que X^1 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o $-CH_3$; Rf^3 es un grupo fluoroalquileo, un grupo perfluoroalquileo, un grupo fluoropolioxialquileo o un grupo perfluoropolioxialquileo; X^2 es un átomo de yodo o un átomo de bromo) (preferiblemente, monómeros que contienen yodo representados por $CH_2=CH(CF_2)_nI$ (en donde n es un número entero de 2 a 8)); monómeros representados por la siguiente fórmula:



(en la que m es un número entero de 0 a 5; n es un número entero de 1 a 3; X^5 es un átomo de yodo o un átomo de bromo); y monómeros representados por la siguiente fórmula:



(en la que m es un número entero de 0 a 5; n es un número entero de 1 a 3; X^5 es un átomo de yodo o un átomo de bromo).

El uso de un monómero que contiene yodo o bromo de este tipo como monómero copolimerizable también permite la producción del copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$.

La cantidad del monómero que puede dar una porción vulcanizable es preferiblemente del 0,01 al 10 % en moles, más preferiblemente del 0,01 al 2 % en moles, en todas las unidades de monómero.

La porción vulcanizable también puede introducirse usando un compuesto de bromo o un compuesto de yodo como agente de transferencia de cadena.

El copolímero de $VdF/CH_2=CFRf^1$ se produce preferiblemente usando un compuesto de bromo o un compuesto de yodo como agente de transferencia de cadena. Un ejemplo de un método de polimerización usando un compuesto de bromo o un compuesto de yodo es polimerización en emulsión en un medio acuoso bajo presión en presencia de un compuesto de bromo o un compuesto de yodo y sustancialmente en ausencia de oxígeno (polimerización por transferencia de yodo). Los ejemplos representativos del compuesto de bromo o compuesto de yodo que va a usarse incluyen compuestos representados por la siguiente fórmula:



en la que x e y son cada uno un número entero de 0 a 2, y satisfacen $1 \leq x + y \leq 2$; R^2 es un grupo fluorohidrocarburo o clorofluorohidrocarburo saturado o insaturado C1-C16, o un grupo hidrocarburo C1-C3, cada uno de los cuales puede tener opcionalmente un átomo de oxígeno). El uso de un compuesto de bromo o un compuesto de yodo conduce a la introducción de yodo o bromo en el polímero, y el elemento sirve como punto de vulcanización.

Los ejemplos del compuesto de yodo incluyen 1,3-diyodoperfluoropropano, 2-yodoperfluoropropano, 1,3-diyodo-2-cloroperfluoropropano, 1,4-diyodoperfluorobutano, 1,5-diyodo-2,4-dicloroperfluoropentano, 1,6-diyodoperfluorohexano, 1,8-diyodoperfluorooctano, 1,12-diyodoperfluorododecano, 1,16-diyodoperfluorohexadecano, diyodometano, 1,2-diyodoetano, 1,3-diyodo-*n*-propano, CF_2Br_2 , $BrCF_2CF_2Br$, $CF_3CFBrCF_2Br$, $CFClBr_2$, $BrCF_2CFCIBr$, $CFBrClCFCIBr$, $BrCF_2CF_2CF_2Br$, $BrCF_2CFBrOCF_3$, 1-bromo-2-yodoperfluoroetano, 1-bromo-3-yodoperfluoropropano, 1-bromo-4-yodoperfluorobutano, 2-bromo-3-yodoperfluorobutano, 3-bromo-4-yodoperfluorobuteno-1,2-bromo-4-yodoperfluorobuteno-1, y productos de sustitución de monoyodomonobromo sustitución, productos de sustitución de diyodomonobromo y productos de sustitución de (2-yodoetilo) y (2-bromoetilo) de benceno. Estos compuestos pueden usarse solos o en cualquier combinación de los mismos.

Para una buena reactividad de polimerización, reactividad de vulcanización, fácil disponibilidad y otras propiedades, se prefiere 1,4-diyodoperfluorobutano, 1,6-diyodoperfluorohexano o 2-yodoperfluoropropano.

Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el copolímero de TFE/propileno tiene preferiblemente una razón de TFE/propileno de (45 a 70)/(55 a 30) (razón en moles). Además de estos dos componentes, el copolímero puede incluir además un tercer componente específico (por ejemplo, PAVE) en una cantidad del 0 al 40 % en moles basándose en el 100 % en moles de la suma de la unidad de TFE y la unidad de propileno.

Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el copolímero de etileno/TFE/PAVE tiene preferiblemente una razón de etileno/TFE/PAVE de (10 a 40)/(32 a 60)/(20 a 40) (razón en moles), más preferiblemente (20 a 40)/(32 a 60)/(20 a 35) (razón en moles).

En el copolímero de etileno/TFE/PAVE, el PAVE es más preferiblemente perfluoro(metil vinil éter) (PMVE).

El copolímero puede incluir un monómero que puede dar una porción vulcanizable (monómero de sitio de curado).

Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno tiene preferiblemente una razón de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno de (20 a 60)/(15 a 55)/(0 a 15)/(5 a 25)/(0 a 25) (razón en moles), más preferiblemente (30 a 50)/(25 a 45)/(5 a 10)/(10 a 20)/(0,5 a 15) (razón en moles).

Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el copolímero de VdF/HFP/TFE tiene preferiblemente una razón de VdF/HFP/TFE de (30 a 80)/(10 a 35)/(4 a 35) (razón en moles).

Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el copolímero de VdF/HFP tiene preferiblemente una razón de VdF/HFP de (70 a 85)/(15 a 30) (razón en moles), más preferiblemente (75 a 80)/(20 a 25) (razón en moles).

El copolímero de etileno/TFE/PAVE, el copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno, el copolímero de VdF/HFP, el copolímero de TFE/propileno, el copolímero de TFE/propileno/VdF, el copolímero de HFP/TFE/etileno, el copolímero de HFP/etileno y el copolímero de VdF/HFP/TFE pueden incluir cada uno una unidad polimerizada basándose en un monómero adicional. El monómero adicional puede ser al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(etil vinil éter), perfluoro(propil vinil éter), clorotrifluoroetileno, trifluoroetileno, hexafluoroisobuteno, fluoruro de vinilo, etileno, propileno, alquil vinil éteres y un monómero que puede dar una porción vulcanizable. El monómero que puede dar una porción vulcanizable puede ser uno cualquiera apropiado de los mencionados anteriormente.

La cantidad de la unidad polimerizada basándose en el monómero adicional es preferiblemente del 0 al 20 % en moles, más preferiblemente del 0,01 al 10 % en moles, en todas las unidades polimerizadas.

El fluorocaucho (a1) tiene preferiblemente un contenido en flúor del 60 % en masa o más. El límite superior del contenido en flúor puede ser cualquier valor, y es preferiblemente el 74 % en masa o menos. El contenido en flúor puede calcularse basándose en la composición del fluorocaucho (a1).

El fluorocaucho (a1) tiene preferiblemente una viscosidad de Mooney ($ML_{(1+10)}$ (121 °C)) de 2 a 200, más preferiblemente de 5 a 100.

La viscosidad de Mooney es un valor determinado en conformidad con la norma ASTM-D1646 y la norma JIS

K6300.

El fluorocaucho (a1) tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número (Mn) de 5000 a 500000, más preferiblemente de 10000 a 500000.

5 El peso molecular promedio en número es un valor determinado mediante CPG.

El componente de caucho de la composición de fluorocaucho consiste sólo preferiblemente en el fluorocaucho (a1).

10 La composición de fluorocaucho contiene un compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de 5,70 Å o mayor. Contener el compuesto multifuncional básico permite la unión firme entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) incluso cuando la fluororresina (b1) que constituye la capa de fluororresina (B) tiene una permeabilidad al combustible excelentemente baja.

15 El compuesto multifuncional básico es un compuesto que tiene dos o más grupos funcionales que tienen la misma estructura o diferentes estructuras en la molécula y que muestra basicidad.

20 Los grupos funcionales en el compuesto multifuncional básico son preferiblemente los que muestran basicidad, y cada uno de ellos es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NHCOOH}$, $-\text{NHCOO}^-$, $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (en los que R^1 y R^2 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12), $-\text{NR}^3\text{R}^4$ (en el que R^3 y R^4 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12), $-\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ (en el que R^3 , R^4 y R^5 son cada uno individualmente un grupo orgánico C0-C12) y grupos funcionales que van a convertirse en cualquiera de los grupos funcionales mencionados anteriormente mediante calentamiento; más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (en el que R^1 y R^2 se definen de la misma manera que se mencionó anteriormente) y $\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ (en el que R^3 , R^4 y R^5 se definen de la misma manera que se mencionó anteriormente); todavía más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$ y $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (en el que R^1 y R^2 se definen de la misma manera que se mencionó anteriormente).

30 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son preferiblemente cada uno individualmente $-\text{H}$ o un grupo orgánico C1-C12, preferiblemente $-\text{H}$ o un grupo hidrocarburo C1-C12. El grupo hidrocarburo puede tener uno o dos o más dobles enlaces carbono-carbono. El número de carbonos del grupo hidrocarburo es preferiblemente de 1 a 8.

35 Preferiblemente, R^1 es $-\text{H}$ o $-\text{CH}_3$ y R^2 es $-\text{CH}=\text{CHR}^6$ (en el que R^6 es un grupo fenilo ($-\text{C}_6\text{H}_5$), un grupo bencilo ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) o $-\text{H}$). Más preferiblemente, R^1 es $-\text{H}$ y R^2 es $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

40 Los ejemplos del compuesto multifuncional básico incluyen etilendiamina, propanodiamina, putrescina, cadaverina, hexametildiamina, heptanodiamina, octanodiamina, nonanodiamina, decanodiamina, undecanodiamina, dodecanodiamina, fenilendiamina, N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexametilendiamina, N,N'-dimetil-1,6-hexametilendiamina y ácido 6-aminohexilcarbámico.

45 El compuesto multifuncional básico tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula y la distancia entre los átomos de nitrógeno es de 5,70 Å o mayor. La distancia entre los átomos de nitrógeno es más preferiblemente 6,30 Å o mayor, todavía más preferiblemente 7,60 Å o mayor, de manera particularmente preferible 8,60 Å o mayor. El compuesto multifuncional básico que tiene una gran distancia entre los átomos de nitrógeno tiene una flexibilidad aumentada y se vulcaniza fácilmente.

50 La distancia entre los átomos de nitrógeno se calcula mediante el siguiente método. Específicamente, la optimización estructural de cada base se calcula mediante el método funcional de densidad (programa: Gaussian 03, función de densidad: B3LYP, función básica: 6-31G*).

55 Para una unión excelente entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), el compuesto multifuncional básico es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina y $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (en el que n es de 5 a 12), más preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en hexametildiamina y N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina.

60 Para una unión más firme entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), la cantidad del compuesto multifuncional básico en la composición de fluorocaucho es preferiblemente de 0,5 partes en masa o más, más preferiblemente 0,6 partes en masa o más, todavía más preferiblemente 0,8 partes en masa o más, de manera particularmente preferible 1 parte en masa o más, para 100 partes en masa del fluorocaucho (a1).

Desde el punto de vista del coste y la inhibición de la vulcanización, la cantidad del compuesto multifuncional básico es preferiblemente de 10 partes en masa o menos, de manera particularmente preferible 6 partes en masa o menos.

65 La composición de fluorocaucho puede contener además al menos un compuesto (a2) seleccionado del grupo que consiste en una sal de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (sal de DBU), una sal de 1,5-diazabicyclo(4.3.0)-non-5-eno

(sal de DBN), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo(4.3.0)-non-5-eno (DBN) y melamina.

El uso en combinación del compuesto multifuncional básico y el compuesto (a2) permite la unión firme entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) incluso si la cantidad del compuesto multifuncional básico es pequeña.

La sal de DBU y la sal de DBN pueden ser cada una un carbonato, un carboxilato alifático de cadena larga, un carboxilato aromático, un ortoftalato, un p-toluenosulfonato, un fenóxido, una sal de resina de fenol, un naftoato, un octilato, un oleato, un formiato, una sal de resina de novolaca de fenol o un clorhidrato de DBU o DBN. Cada uno de ellos es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un naftoato, ortoftalatos, fenóxidos y un formiato de DBU o DBN, y cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno (DBU-B); más preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo(4.3.0)non-5-eno, cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno, un naftoato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, un fenóxido de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, un ortoftalato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y un formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno.

Se prefiere particularmente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno y un formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno.

El compuesto (a2) puede incluir dos o más de estos compuestos en combinación.

La cantidad del compuesto (a2) es preferiblemente de 0,5 partes en masa o más para 100 partes en masa del fluorocaucho (a1). La cantidad del mismo es más preferiblemente de 1,0 parte en masa o más. Una cantidad demasiado pequeña del compuesto (a2) puede no dar una fuerza de unión suficiente.

La cantidad del compuesto (a2) es preferiblemente de 5 partes en masa o menos, más preferiblemente 4 partes en masa o menos, todavía más preferiblemente 3,5 partes en masa o menos, para 100 partes en masa del fluorocaucho (a1).

La composición de fluorocaucho contiene además un agente de vulcanización. El agente de vulcanización puede seleccionarse según el propósito del mismo, y puede ser un agente de vulcanización de peróxido.

El agente de vulcanización de peróxido puede ser cualquier agente, y puede ser un peróxido orgánico. El peróxido orgánico es preferiblemente uno que genera fácilmente radicales peroxi en presencia de calor o un sistema redox. Los ejemplos de los mismos incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroxiperóxido, di-t-butilperóxido, t-butilcumilperóxido, dicumilperóxido, α,α' -bis(t-butilperoxi)-p-diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de benzoilo, t-butilperoxibenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, ácido t-butilperoximaleico y carbonato de t-butilperoxiisopropilo. Se prefieren más compuestos de dialquilo.

La cantidad del mismo se selecciona habitualmente según sea apropiado según la cantidad de -O-O- activo, la temperatura de descomposición, y otros. La cantidad del mismo es habitualmente de 0,1 a 15 partes en masa, preferiblemente de 0,3 a 5 partes en masa, para 100 partes en masa del fluorocaucho (a1).

El peróxido orgánico usado como agente de vulcanización puede combinarse con un adyuvante de vulcanización o un agente de covulcanización. El adyuvante de vulcanización o el agente de covulcanización puede ser cualquier agente, tal como los adyuvantes de vulcanización y agentes de covulcanización mencionados anteriormente. Para una buena capacidad de vulcanización y buenas propiedades físicas de un vulcanizado, se prefiere isocianurato de trialilo (TAIC).

La cantidad del adyuvante de vulcanización y/o el agente de covulcanización es preferiblemente de 0,2 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,3 a 6 partes en masa, todavía más preferiblemente de 0,5 a 5 partes en masa, para 100 partes en masa del fluorocaucho. Menos de 0,2 partes en masa del agente de vulcanización y/o el agente de covulcanización tienden a provocar una baja densidad de vulcanización y un gran endurecimiento por compresión. Más de 10 partes en masa del mismo tienden a provocar una densidad de vulcanización demasiado alta, de modo que el vulcanizado tiende a agrietarse fácilmente en compresión.

La composición de fluorocaucho puede contener, como aceptor de ácido o agente de composición para mejorar la unión entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metal, hidróxidos de metal, sales de ácido débil de metales alcalinos y sales de ácido débil de metales alcalinotérreos.

Los ejemplos de los óxidos de metal, hidróxidos de metal, sales de ácido débil de metales alcalinos y sales de ácido débil de metales alcalinotérreos incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxilatos, silicatos, boratos y fosfatos de metales del grupo II de la tabla periódica, y óxidos, carbonatos básicos, carboxilatos básicos, fosfitos básicos y sulfitos básicos de metales del grupo IV de la tabla periódica.

5 Los ejemplos específicos de los óxidos de metal, hidróxidos de metal, sales de ácido débil de metales alcalinos y sales de ácido débil de metales alcalinotérreos incluyen óxido de magnesio, óxido de zinc, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, carbonato de magnesio, carbonato de bario, óxido de calcio (cal viva), hidróxido de calcio (cal muerta), carbonato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, estearato de zinc, ftalato de calcio, fosfito de calcio, óxido de estaño y fosfito de estaño básico.

10 En el caso de usar un peróxido orgánico como agente de vulcanización, la cantidad de los óxidos de metal, hidróxidos de metal, sales de ácido débil de metales alcalinos y sales de ácido débil de metales alcalinotérreos es preferiblemente de 5 partes en masa o menos, más preferiblemente 3 partes en masa o menos. Para una buena resistencia al ácido, se prefiere todavía más no contener tales sustancias.

15 La composición de fluorocaucho puede contener cualquier aditivo habitualmente combinado en la composición de fluorocaucho, si es necesario. Los ejemplos del mismo incluyen cargas, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, colorantes, estabilizadores, adyuvantes adhesivos, aceptores de ácido, agentes de liberación, agentes que confieren conductividad, agentes que confieren conductividad térmica, agentes no adhesivos de superficie, agentes que confieren flexibilidad, mejoradores de la resistencia al calor y retardantes de la llama. Además, la composición de fluorocaucho puede contener uno o más de agentes de vulcanización habituales y aceleradores de la vulcanización distintos de los mencionados anteriormente.

20 Ejemplos de las cargas incluyen negro de carbono. La cantidad del negro de carbono es preferiblemente de 5 a 40 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 30 partes en masa, para 100 partes en masa del fluorocaucho (a1). El uso del negro de carbono mejora ventajosamente las propiedades tales como propiedades mecánicas y resistencia al calor.

25 La composición de fluorocaucho puede obtenerse amasando el fluorocaucho (a1) y el compuesto multifuncional básico, y si es necesario el compuesto (a2) y cualquier otro aditivo tal como un agente de vulcanización, un adyuvante de vulcanización, un agente de covulcanización, un acelerador de la vulcanización y una carga, usando un dispositivo de amasado de caucho comúnmente usado. El dispositivo de amasado de caucho puede ser un rodillo, una amasadora, una mezcladora Banbury, una mezcladora interna, una extrusora de doble husillo, o similar.

(B) Capa de fluororresina

35 La capa de fluororresina (B) está formada a partir de una fluororresina (b1), y la fluororresina (b1) tiene un coeficiente de permeabilidad al combustible de $2,0 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor.

40 La fluororresina (b1) que tiene un coeficiente de permeabilidad al combustible de $2,0 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor conduce a una permeabilidad al combustible excelentemente baja. Por tanto, el material laminado de la presente invención puede usarse adecuadamente como manguito de combustible, por ejemplo.

El coeficiente de permeabilidad al combustible es preferiblemente de $1,5 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor, más preferiblemente de $0,8 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor, todavía más preferiblemente de $0,55 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor, de manera particularmente preferible de $0,5 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ o menor.

45 El coeficiente de permeabilidad al combustible es un valor calculado a partir del cambio de masa determinado tal como sigue: se ponen 18 ml de una mezcla de disolventes de isoctano, tolueno y etanol a una razón en volumen de isoctano/tolueno/etanol de 45:45:10 en una copa SUS316 para la medición del coeficiente de permeabilidad al combustible (diámetro interno: $40 \text{ mm}\phi$, altura: 20 mm), y se ensambla con la misma una lámina de fluororresina (diámetro: 45 mm, grosor $120 \mu\text{m}$) producida a partir de la resina diana mediante el siguiente método, y se determina el cambio de masa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

(Método de producción de una lámina de fluororresina)

55 Se ponen microgránulos de resina en un molde que tiene un diámetro de 120 mm. Se monta la pieza de trabajo sobre una prensa calentada hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$, y se prensa en estado fundido a una presión de aproximadamente 2,9 MPa. De ese modo, se obtiene una lámina de fluororresina que tiene un grosor de 0,12 mm. Esta lámina se procesa para que tenga un diámetro de 45 mm y un grosor de $120 \mu\text{m}$.

60 Con el fin de proporcionar un material laminado que tiene una permeabilidad al combustible excelentemente baja, la fluororresina (b1) es al menos una seleccionada del grupo que consiste en policlorotrifluoroetileno (PCTFE), un copolímero que contiene CTFE y un copolímero de TFE/HFP/VdF. Para una buena flexibilidad, se prefiere más al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero que contiene CTFE y un copolímero de TFE/HFP/VdF. Para una baja permeabilidad al combustible, se prefiere todavía más un copolímero que contiene CTFE.

65 Un contenido en VdF bajo conduce a una permeabilidad al combustible excelentemente baja, el copolímero de

TFE/HFP/VdF tiene una razón de copolimerización (razón molar en %) de TFE/HFP/VdF = (75 a 95)/(0,1 a 10)/(0,1 a 19), más preferiblemente (77 a 95)/(1 a 8)/(1 a 17) (razón en moles), todavía más preferiblemente (77 a 95)/(2 a 8)/(2 a 15,5) (razón en moles), lo más preferiblemente (79 a 90)/(5 a 8)/(5 a 15) (razón en moles). El copolímero de TFE/HFP/VdF puede contener además del 0 al 20 % en moles de un monómero adicional. El monómero adicional puede ser al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros que contienen flúor tales como tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(etil vinil éter), perfluoro(propil vinil éter), clorotrifluoroetileno, 2-cloropentafluoropropeno y vinil éteres perfluorados (por ejemplo, perfluoroalcoxivinil éteres tales como $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$), perfluoroalquil vinil éteres, perfluoro-1,3-butadieno, trifluoroetileno, hexafluoroisobuteno, fluoruro de vinilo, etileno, propileno y alquil vinil éteres. Se prefieren perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(etil vinil éter) y perfluoro(propil vinil éter).

El PCTFE es un homopolímero de clorotrifluoroetileno.

El copolímero que contiene CTFE es más preferiblemente un perhalopolímero.

Un perhalopolímero libre de un monómero que tiene un enlace CH es habitualmente difícil de unir al fluorocaucho. Todavía, la configuración de la presente invención permite una unión entre capas firme entre la capa de fluororresina (B) y la capa de fluorocaucho (A) incluso si la capa de fluororresina (B) es una capa formada a partir de un perhalopolímero.

El copolímero que contiene CTFE incluye preferiblemente del 10 al 90 % en moles de la unidad de CTFE en todas las unidades de monómero.

El copolímero que contiene CTFE incluye una unidad de CTFE, una unidad de TFE y una unidad de monómero (α) derivada de un monómero (α) copolimerizable con el mismo.

La "unidad de CTFE" y la "unidad de TFE" son respectivamente una porción (-CFCl-CF₂-) derivada de CTFE y una porción (-CF₂-CF₂-) derivada de TFE en la estructura molecular del copolímero que contiene CTFE, y la "unidad de monómero (α)" es también una porción formada por la adición del monómero (α) en la estructura molecular del copolímero que contiene CTFE.

El monómero (α) puede ser cualquier monómero copolimerizable con CTFE y TFE. Los ejemplos del mismo incluyen etileno (Et), fluoruro de vinilideno (VdF), PAVE representado por $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^1$ (en el que Rf^1 es un grupo perfluoroalquilo C1-C8), monómeros de vinilo representados por $\text{CX}^3\text{X}^4=\text{CX}^5(\text{CF}_2)_n\text{X}^6$ (en el que X^3 , X^4 y X^5 pueden ser iguales o diferentes entre sí, y son cada uno un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor; X^6 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro; n es un número entero de 1 a 10), y derivados de alquil perfluorovinil éter representados por $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{Rf}^2$ (en el que Rf^2 es un grupo perfluoroalquilo C1-C5).

Los derivados de alquil perfluorovinil éter son preferiblemente aquellos en los que Rf^2 es un grupo perfluoroalquilo C1-C3, más preferiblemente $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

El monómero (α) es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PAVE, los monómeros de vinilo y derivados de alquil perfluorovinil éter, más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PAVE y HFP, de manera particularmente preferible PAVE.

En el copolímero que contiene CTFE, la suma de las cantidades de la unidad de CTFE y la unidad de TFE es del 90 al 99,9 % en moles y la cantidad de la unidad de monómero (α) es del 0,1 al 10 % en moles. Menos del 0,1 % en moles de la unidad de monómero (α) puede provocar escasa capacidad de moldeo, resistencia al agrietamiento por estrés medioambiental y resistencia al agrietamiento por el combustible. Más del 10 % en moles de la misma tiende a provocar escasa permeabilidad al combustible, resistencia al calor y propiedades mecánicas.

Para una baja permeabilidad al combustible y buena unión, la fluororresina (b1) es más preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en PCTFE, un copolímero de CTFE/TFE/PAVE y un copolímero de TFE/HFP/VdF, todavía más preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en un copolímero de CTFE/TFE/PAVE y un copolímero de TFE/HFP/VdF, de manera particularmente preferible un copolímero de CTFE/TFE/PAVE.

El copolímero de CTFE/TFE/PAVE es un copolímero que consiste esencialmente en CTFE, TFE y PAVE.

Los ejemplos del PAVE en el copolímero de CTFE/TFE/PAVE incluyen perfluoro(metil vinil éter) (PMVE), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE), perfluoro(propil vinil éter) (PPVE) y perfluoro(butil vinil éter). El PAVE es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PMVE, PEVE y PPVE.

La cantidad de la unidad de PAVE en el copolímero de CTFE/TFE/PAVE es preferiblemente del 0,5 % en moles o más y el 5 % en moles o menos en todas las unidades de monómero.

Las unidades constitucionales tales como la unidad de CTFE son valores determinados mediante análisis de ^{19}F -RMN.

5 La fluororresina (b1) puede tener al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carbonilo, un grupo hidroxilo, un grupo heterocíclico y un grupo amino en un extremo de la cadena principal y/o cadena lateral del polímero.

10 El término "grupo carbonilo" en el presente documento significa un grupo divalente de carbono que está constituido por un doble enlace carbono-oxígeno y se tipifica mediante $-\text{C}(=\text{O})-$. El grupo funcional reactivo que tiene el grupo carbonilo puede ser cualquier grupo, y ejemplos del mismo incluyen los que tienen un grupo carbonilo como parte de la estructura química, tal como un grupo carbonato, un grupo haluro carboxílico (grupo halogenoformilo), un grupo formilo, un grupo carboxilo, un enlace éster ($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), un enlace anhídrido de ácido ($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$), un grupo isocianato, un grupo amida, un grupo imida ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$), un enlace uretano ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), un grupo carbamoilo ($\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-$), un grupo carbamoiloxilo ($\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), un grupo ureido ($\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$) y un grupo oxamoilo ($\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$).

20 El/los átomo(s) de hidrógeno acoplado(s) con el/los átomo(s) de nitrógeno en el grupo amida, el grupo imida, el enlace uretano, el grupo carbamoilo, el grupo carbamoiloxilo, el grupo ureido, el grupo oxamoilo y otros puede(n) reemplazarse por un grupo hidrocarburo tal como un grupo alquilo.

25 Para una fácil introducción del grupo y para una resistencia al calor apropiada y buena adhesividad a una temperatura relativamente baja de la fluororresina (b1), el grupo funcional reactivo es preferiblemente un grupo amida, un grupo carbamoilo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonato, un grupo haluro carboxílico o un enlace de anhídrido de ácido, más preferiblemente un grupo amida, un grupo carbamoilo, un grupo hidroxilo, un grupo carbonato, un grupo haluro carboxílico o un enlace de anhídrido de ácido.

30 La fluororresina (b1) puede producirse mediante cualquier método de polimerización conocido convencionalmente tal como polimerización en suspensión, polimerización en disolución, polimerización en emulsión o polimerización en masa. Las condiciones de polimerización tales como temperatura y presión y si se usan o no un iniciador de la polimerización y otros aditivos pueden ajustarse apropiadamente según la composición y la cantidad de la fluororresina (b1).

35 La fluororresina (b1) puede tener cualquier punto de fusión, y el punto de fusión es preferiblemente de $160\text{ }^\circ\text{C}$ a $270\text{ }^\circ\text{C}$. El punto de fusión de la fluororresina (b1) se determina como una temperatura correspondiente al valor máximo en la curva de calor de fusión obtenida calentando la resina a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ usando un dispositivo de DSC (Seiko Instruments Inc.).

40 La fluororresina (b1) tiene preferiblemente un peso molecular dentro de un intervalo que permite que el material laminado resultante ejerza buenas propiedades mecánicas y baja permeabilidad al combustible. En el caso de usar la velocidad de flujo del fundido (MFR) como el patrón del peso molecular, por ejemplo, la MFR a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente $230\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$, que es un intervalo de temperatura de moldeo habitual para fluororresina, es preferiblemente de $0,5$ a $100\text{ g}/10\text{ min}$. La MFR es más preferiblemente de 1 a $50\text{ g}/10\text{ min}$, todavía más preferiblemente de 2 a $35\text{ g}/10\text{ min}$. Por ejemplo, la MFR de la fluororresina (b1) que es PCTFE, un polímero que contiene CTFE o un copolímero de TFE/HFP/VdF se determina a $297\text{ }^\circ\text{C}$.

50 La MFR puede determinarse tal como sigue. Específicamente, el peso (g) del polímero que fluye fuera de una boquilla (diámetro: 2 mm , longitud: 8 mm) por tiempo unitario (10 minutos) se determina a $297\text{ }^\circ\text{C}$ y 5 kg de carga usando un medidor de índice de fluidez (Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.).

La capa de fluororresina (B) en la presente invención puede contener una de estas fluororresinas (b1) o puede contener dos o más de las mismas.

55 La fluororresina (b1) que es un perhalopolímero conduce a una mejor resistencia química y una menor permeabilidad al combustible. El perhalopolímero es un polímero en el que todos los átomos de carbono que constituyen la cadena principal del polímero están acoplados con átomos de halógeno.

60 La capa de fluororresina (B) puede contener además cualquiera las diversas cargas tales como polvo inorgánico, fibras de vidrio, polvo de carbono, fibras de carbono y óxidos de metal en la medida en que el rendimiento de la misma no se vea alterado según el propósito y la aplicación de la misma.

65 Por ejemplo, con el fin de reducir mucho la permeabilidad al combustible, pueden añadirse minerales viscosos laminares de tipo esmectita-, tales como montmorillonita, beidellita, saponita, nontronita, hectorita, sauconita y estevensita, y minerales laminares finos de alta razón de aspecto, tales como mica.

Con el fin de conferir conductividad, puede añadirse una carga conductora. Puede usarse cualquier carga

conductora, y los ejemplos de la misma incluyen polvo o fibra de sustancia sencilla conductora tal como metal o carbono; polvo de un compuesto conductor tal como óxido de zinc; y polvo cuya superficie se somete a tratamiento que confiere conductividad. En el caso de añadir una carga conductora, la carga se amasa preferiblemente en estado fundido para dar microgránulos de antemano.

5 El polvo de la sustancia sencilla conductora o la fibra de la sustancia sencilla conductora puede ser cualquier polvo o fibra, y ejemplos de los mismos incluyen polvo de metal tal como cobre o níquel; fibra de metal tal como hierro o acero inoxidable; y negro de carbono, fibra de carbono y fibrilla de carbono descrita en el documento JP H03-174018 A.

10 El polvo cuya superficie se somete a tratamiento que confiere conductividad es un polvo obtenido sometiendo la superficie del polvo no conductor tal como perlas de vidrio o polvo de óxido de titanio a tratamiento que confiere conductividad.

15 El tratamiento que confiere conductividad sobre la superficie puede realizarse mediante cualquier método, y los ejemplos del mismo incluyen bombardeo catódico con metal y chapado sin electricidad.

Se usa adecuadamente negro de carbono entre las cargas conductoras anteriores debido a las ventajas de eficiencia económica y prevención del almacenamiento de electricidad estática.

20 La composición de fluororresina que contiene una carga conductora tiene preferiblemente una resistividad de volumen de 1×10^0 a $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. El límite inferior de la misma es más preferiblemente $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, y el límite superior de la misma es más preferiblemente $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

25 Además de la carga, pueden añadirse otros aditivos apropiados tales como estabilizadores térmicos, agentes de refuerzo, absorbentes de ultravioleta y pigmentos.

Una realización preferida del material laminado de la presente invención es un material laminado en el que el compuesto multifuncional básico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina y hexametildiamina, el fluorocaucho (a1) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de VdF/CH₂=CFRf¹ (en el que Rf¹ es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), un copolímero de TFE/propileno, un copolímero de etileno/TFE/PAVE y un copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno, y la capa de fluororresina (B) se forma a partir de la fluororresina (b1) que es un copolímero de CTFE/TFE/PAVE.

30 En la unión de la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) para formar el material laminado, presumiblemente, el compuesto multifuncional contenido en la composición de fluorocaucho genera un doble enlace en tanto la fluororresina (b1) como el fluorocaucho (a1), y los dobles enlaces generados se covulcanizan, de modo que la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) se unen firmemente entre sí.

35 Un fluorocaucho que tiene una excelente resistencia a aminas, tal como un copolímero de VdF/CH₂=CFRf¹ (en el que Rf¹ es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado C1-C12), un copolímero de TFE/propileno, un copolímero de etileno/TFE/PAVE o un copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno, es menos probable que tenga un doble enlace incluso si el fluorocaucho y el compuesto multifuncional se mezclan en la vulcanización de la composición de fluorocaucho, y por tanto el compuesto multifuncional no se consume. Como resultado, en la unión de la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), presumiblemente, se genera un doble enlace en tanto la fluororresina (b1) como el fluorocaucho (a1) y la covulcanización mencionada anteriormente avanza, de modo que la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) se unen firmemente entre sí.

40 Si se usa un fluorocaucho que tiene baja resistencia a aminas, se genera un doble enlace en el fluorocaucho en la vulcanización, y por tanto se consume. Como resultado, presumiblemente, no se genera una cantidad suficiente del doble enlace en la fluororresina en la unión del fluorocaucho y la fluororresina, de modo que la covulcanización mencionada anteriormente no avanza suficientemente.

55 (Material laminado)

En el material laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) puede tener cualquier grosor, y el grosor de la misma es preferiblemente de 100 μm o mayor. El límite superior del grosor de la capa de fluorocaucho (A) es de 5000 μm , por ejemplo.

60 La capa de fluororresina (B) puede tener cualquier grosor, y el grosor de la misma es preferiblemente de 10 μm o mayor, por ejemplo. El límite superior del grosor de la capa de fluororresina (B) es de 1000 μm , por ejemplo.

65 El material laminado de la presente invención tiene preferiblemente una fuerza de unión entre capas inicial de 5 N/cm o superior. El material laminado que tiene una fuerza de unión entre capas inicial de 5 N/cm o superior es

menos probable ventajosamente que provoque una cizalladura en la vulcanización dentro de un manguito con una forma específica y exfoliación incluso si se aplica un impacto.

5 Puesto que el material laminado de la presente invención tiene la configuración mencionada anteriormente, el material laminado puede tener una fuerza de unión entre capas inicial dentro del intervalo anterior. La fuerza de unión entre capas inicial es más preferiblemente de 10 N/cm o superior, todavía más preferiblemente de 15 N/cm o superior.

10 La fuerza de unión entre capas inicial es un valor promedio calculado a partir de los datos (N = 3) obtenidos midiendo la fuerza de unión mediante una prueba de exfoliación a 25 °C y una velocidad de tracción de 50 mm/min en conformidad con la norma JIS K6256 (Adhesion testing methods for rubber, vulcanized).

15 En el material laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) preferiblemente están unidas mediante vulcanización. Un material laminado de este tipo puede obtenerse apilando la capa de fluorocaucho (A) no vulcanizado y la capa de fluororresina (B), y luego vulcanizando las capas.

20 La vulcanización puede realizarse mediante cualquier método de vulcanización conocido convencionalmente para composiciones de fluorocaucho en condiciones de vulcanización conocidas convencionalmente. Los ejemplos del método incluyen un método de vulcanización de un material laminado no vulcanizado durante un tiempo prolongado, y un método de calentamiento de un material laminado no vulcanizado en un tiempo relativamente corto como pretratamiento (también se produce vulcanización en esta fase), y luego vulcanizando el material laminado durante un tiempo prolongado. Se prefiere entre estos el método de calentar un material laminado no vulcanizado en un tiempo relativamente corto como pretratamiento, y luego vulcanizar el material laminado durante un tiempo prolongado. Esto es porque el método proporciona fácilmente una unión estrecha entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) en el pretratamiento, y la capa de fluorocaucho (A) se vulcaniza en el pretratamiento y por tanto la forma de la misma se estabiliza, de modo que el método de mantener el material laminado en la siguiente vulcanización puede seleccionarse de cualquiera de diversos métodos.

30 Las condiciones de vulcanización pueden ser cualquier condición habitual. El tratamiento de vulcanización se realiza preferiblemente a de 140 °C a 180 °C durante de 2 a 80 minutos usando vapor, una prensa, un horno, un baño de aire, radiación infrarroja o microondas, o mediante vulcanización recubierta de plomo. La vulcanización se realiza más preferiblemente a de 150 °C a 170 °C durante de 5 a 60 minutos. La vulcanización puede dividirse en vulcanización primaria y vulcanización secundaria.

35 La presente invención también se refiere a un método de fabricación de un material laminado, que incluye: mezclar el fluorocaucho (a1) y el compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de 5,70 Å o mayor para proporcionar una composición de fluorocaucho; apilar una capa de fluorocaucho no vulcanizado preparada moldeando la composición de fluorocaucho y una capa de fluororresina; y vulcanizar la capa de fluorocaucho no vulcanizado y la capa de fluororresina apilada, conteniendo la composición de fluorocaucho el fluorocaucho (a1) y el compuesto multifuncional básico, teniendo el fluorocaucho (a1) un coeficiente de absorción a 1720 cm⁻¹, determinado tras ponerse en contacto con trietilamina, de 0,35 o menor, estando formada la capa B de fluororresina a partir de una fluororresina (b1) que tiene un coeficiente de permeabilidad al combustible de 2,0 g·mm/m²/día o menor.

45 El método de fabricación de la presente invención puede proporcionar el material laminado mencionado anteriormente de la presente invención.

50 En el método de fabricación de la presente invención, las condiciones de vulcanización son las mismas que se mencionaron anteriormente.

La etapa de mezclar el fluorocaucho (a1) y el compuesto multifuncional básico para proporcionar una composición de fluorocaucho puede ser amasando el fluorocaucho (a1) y el compuesto multifuncional básico usando un dispositivo de amasado de caucho usado comúnmente, por ejemplo.

55 El dispositivo de amasado de caucho usado puede ser un rodillo, una amasadora, una mezcladora Banbury, una mezcladora interna, una extrusora de doble husillo, o similar.

60 Además del fluorocaucho (a1) y el compuesto multifuncional básico, también puede mezclarse cualquier otro aditivo tal como el compuesto (a2), un agente de vulcanización, un adyuvante de vulcanización, un agente de covulcanización, un acelerador de la vulcanización y una carga, si es necesario.

La temperatura de mezclado es de 20 °C a 200 °C, por ejemplo. El tiempo de mezclado es de 2 a 80 minutos, por ejemplo.

65 El apilamiento de la capa de fluorocaucho no vulcanizado y la capa de fluororresina puede lograrse mediante cualquiera de un método de preparar una capa de fluorocaucho no vulcanizado y una capa de fluororresina por

separado y luego apilar las capas mediante, por ejemplo, compresión; un método de preparar y apilar simultáneamente una capa de fluorocaucho no vulcanizado y una capa de fluororresina; y un método de aplicar una fluororresina a una capa de fluorocaucho no vulcanizado para formar una capa de fluororresina.

5 En el método de preparar una capa de fluorocaucho no vulcanizado y una capa de fluororresina por separado y luego apilar las capas mediante, por ejemplo, compresión, una fluororresina y una composición de fluorocaucho pueden moldearse mediante el mismo método de moldeo o pueden moldearse mediante métodos de moldeo diferentes.

10 La capa de fluorocaucho no vulcanizado puede formarse para dar un artículo moldeado que tiene cualquier forma tal como una lámina o un tubo mediante moldeo por compresión con calor, moldeo por transferencia, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por calandrado o aplicación de la composición de fluorocaucho.

15 La capa de fluororresina puede formarse, por ejemplo, mediante moldeo por compresión con calor, moldeo por extracción en estado fundido, moldeo por inyección o aplicación (incluyendo recubrimiento con polvo). El moldeo puede lograrse usando cualquier dispositivo de moldeo usado comúnmente para fluororresina, tal como un dispositivo de moldeo por inyección, un dispositivo de moldeo por soplado, un dispositivo de moldeo por extrusión o cualquier dispositivo de recubrimiento, y puede producirse un material laminado que tiene cualquiera de diversas formas tales como una lámina y un tubo. Para una productividad excelente, se prefiere moldeo por extracción en estado fundido.

20 Un ejemplo del método de preparar y apilar simultáneamente una capa de fluorocaucho no vulcanizado y una capa de fluororresina es un método de moldear y apilar simultáneamente la composición de fluorocaucho para proporcionar una capa de fluorocaucho no vulcanizado y la fluororresina (b1) para proporcionar una capa de fluororresina mediante moldeo por compresión de múltiples capas, moldeo por transferencia de múltiples capas, moldeo por extrusión de múltiples capas, moldeo por inyección de múltiples capas o duplicación. En este método, la capa de fluorocaucho no vulcanizado, que es un artículo moldeado no vulcanizado, y la capa de fluororresina se apilan simultáneamente. Por tanto, el método no requiere una etapa de unir estrechamente la capa de fluorocaucho no vulcanizado y la capa de fluororresina, y es adecuado para lograr una unión firme en la siguiente etapa de vulcanización. Si la unión es insuficiente, puede realizarse una etapa de unir estrechamente tal como envolviendo.

(Estructura de capas del material laminado)

35 El material laminado de la presente invención puede tener una estructura bicapa de la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), o puede tener una estructura en la que la capa de fluorocaucho (A) está apilada sobre ambos lados de la capa de fluororresina (B), o en la que la capa de fluororresina (B) está apilada sobre ambos lados de la capa de fluorocaucho (A).

40 Por ejemplo, el material laminado puede tener una estructura tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A) o de capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B).

45 Alternativamente, el material laminado puede tener una estructura de múltiples capas de tres o más capas en la que la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y otra capa de polímero (C) están unidas entre sí, o una estructura en la que una capa de polímero (D) está apilada sobre uno o ambos de los lados de la estructura tricapa de la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y otra capa de polímero (C) unidas entre sí. La capa de polímero (C) y la capa de polímero (D) pueden ser iguales o diferentes entre sí.

50 El material laminado de la presente invención puede tener una capa de polímero (C) en uno o ambos de los lados de la estructura tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A).

55 Las capas de polímero (C) y (D) pueden ser cada una una capa de caucho (C1) o (D1) distinta de la capa de fluorocaucho (A). La capa de caucho (C1) o (D1) puede ser una capa de caucho libre de flúor (C1a) o (D1a) formada a partir de caucho libre de flúor, por ejemplo. El caucho libre de flúor se prefiere debido a la buena resistencia al frío y excelente rentabilidad. La capa de caucho libre de flúor (C1a) y la capa de caucho libre de flúor (D1a) pueden formarse a partir del mismo caucho libre de flúor, o pueden formarse a partir de diferentes cauchos libres de flúor.

60 El material laminado de la presente invención puede incluir la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y la capa de caucho libre de flúor (C1a) apiladas en el orden expuesto.

65 Alternativamente, el material laminado puede incluir la capa de caucho libre de flúor (D1a) y tener una estructura en la que la capa de caucho libre de flúor (D1a), la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y la capa de caucho libre de flúor (C1a) están apiladas en el orden expuesto, una estructura en la que la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B), la capa de caucho libre de flúor (D1a) y la capa de caucho libre de flúor (C1a) están apiladas en el orden expuesto, o una estructura en la que la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B), la capa de caucho libre de flúor (C1a) y la capa de caucho libre de flúor (D1a) están apiladas en el orden expuesto.

- Los ejemplos específicos del caucho libre de flúor incluyen cauchos de dieno tales como caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) o un hidruro del mismo (HNBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de polibutadieno (BR), caucho natural (NR) y caucho de isopreno (IR); caucho de copolímero de etileno-propileno-termonómero, caucho de silicona, caucho de butilo, caucho de epiclorohidrina, caucho acrílico, polietileno clorado (CPE), policombinación de caucho de acrilonitrilo-butadieno y cloruro de vinilo (PVC-NBR), y caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM). Los ejemplos también incluyen cauchos preparados mezclando cualquiera de estos cauchos libres de flúor y fluorocauchos a cualquier razón.
- Para una buena resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia a la intemperie y capacidad de moldeo por extrusión, el caucho libre de flúor es preferiblemente caucho de dieno o caucho de epiclorohidrina. Se prefiere más caucho de NBR, HNBR o epiclorohidrina. La capa de caucho (C1) se forma preferiblemente a partir de caucho de NBR, HNBR o epiclorohidrina.
- Para una buena resistencia a la intemperie y rentabilidad, la capa de caucho (D1) se forma preferiblemente a partir de caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de epiclorohidrina, polietileno clorado (CPE), policombinación de caucho de acrilonitrilo-butadieno y cloruro de vinilo (PVC-NBR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho acrílico, o cualquier mezcla de los mismos. Las composiciones de caucho no vulcanizado para formar las capas de caucho (C1) y (D1) también pueden contener un agente de vulcanización y cualquier otro agente de composición.
- A continuación, la estructura de capas del material laminado de la presente invención se describe en más detalle a continuación.
- (1) Estructura bicapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)
- Esta es una estructura básica. Estructuras convencionales de este tipo padecen una unión insuficiente entre la capa de fluorocaucho y la capa de fluororresina, y por tanto el apilamiento de la capa de fluororresina (B) y la capa de fluorocaucho (A) requiere tratamiento de superficie en el lado de la resina, aplicación de adhesivo adicional entre las capas o fijación de las capas envolviendo una película similar a cinta adhesiva, lo que provoca la complicación de las etapas. En la presente invención, la vulcanización conduce a unión por vulcanización, de modo que se logra la unión químicamente firme entre las capas sin tales etapas complicadas.
- (2) Estructura tricapa de capa de caucho/capa de fluororresina (B)/capa de caucho
- Los ejemplos de esta estructura incluyen una estructura tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A) y una estructura tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de caucho (C1).
- Si se requiere capacidad de sellado, por ejemplo, en el caso de porciones de conexión de tuberías de combustible, la capa de caucho se proporciona preferiblemente en ambos lados de la estructura de modo que se garantiza la capacidad de sellado. Las capas de caucho de las capas interna y externa pueden ser iguales o diferentes entre sí.
- En el caso de una estructura tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de caucho (C1), la capa de caucho (C1) es preferiblemente una capa formada a partir de caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de epiclorohidrina o una mezcla de caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho acrílico.
- Con el propósito de mejorar la resistencia química y la baja permeabilidad al combustible, una tubería de combustible puede tener una estructura tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de caucho (C1) en la que la capa de caucho (C1) es una capa de fluorocaucho y se usa como capa interna de la tubería.
- (3) Estructura tricapa de capa de resina/capa de fluorocaucho (A)/capa de resina
- Los ejemplos de esta estructura incluyen una estructura tricapa de capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B). Las capas de resina de las capas interna y externa pueden ser iguales o diferentes entre sí.
- (4) Estructura tricapa de capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A)/capa de caucho (C1)
- (5) Estructura de cuatro o más capas
- Además de las estructuras tricapa (2) a (4), cualquiera de la capa de fluorocaucho (A), la capa de caucho (C1) o la capa de resina (B) puede apilarse adicionalmente según los propósitos de la misma. Puede disponerse otra capa tal como una hoja metálica, y puede interponerse una capa adhesiva entre las capas, excluyendo entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B).

Además, la capa de polímero (C) puede apilarse para formar un artículo revestido.

5 Los parámetros tales como grosores y formas de las respectivas capas pueden seleccionarse apropiadamente según el propósito y la forma de uso, por ejemplo.

Con el fin de mejorar la resistencia a la presión, puede proporcionarse apropiadamente una capa de refuerzo de hilo de refuerzo, por ejemplo.

10 El material laminado de la presente invención tiene una permeabilidad al combustible excelentemente baja, así como una excelente resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al gasóleo, resistencia al anticongelante, resistencia al vapor, resistencia a la intemperie y resistencia al ozono. Además, el material laminado es suficientemente tolerante del uso en varias condiciones rigurosas, y por tanto puede usarse en diversas aplicaciones.

15 Por ejemplo, el material laminado tiene propiedades adecuadas para cuerpos de motor, sistemas de accionamiento principal, sistemas de serie de válvulas, sistemas de lubricación y refrigeración, sistemas de combustible y sistemas de admisión y escape de motores de automóviles, sistemas de transmisión de sistemas de línea de conducción, sistemas de dirección y sistemas de frenado de chasis, y juntas, sellos tales como empaquetaduras sin contacto o de contacto (por ejemplo, empaquetaduras autosellantes, anillos de pistón, empaquetaduras de anillo de pistón, sellos mecánicos, sellos de aceite), fuelles, diafragmas, manguitos, tubos y cables eléctricos, que se requiere que tengan resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al gasóleo, resistencia al anticongelante y resistencia al vapor, de partes eléctricas básicas de equipo eléctrico, partes eléctricas de sistemas de control y accesorios de equipos eléctricos.

25 Específicamente, el material laminado puede usarse en las siguientes aplicaciones:

30 juntas tales como juntas de cabezal de cilindro, juntas de cubierta de cabezal de cilindro, empaquetaduras de desagües y juntas generales, sellos tales como juntas tóricas, empaquetaduras y juntas de cubierta de correa de transmisión, y manguitos tales como manguitos de control, de cuerpos de motor, cauchos antivibración de monturas de motor y sellantes para válvulas de alta presión en sistemas de almacenamiento de hidrógeno;

sellos de eje tales como sellos de cigüeñal y sellos de eje de levas de sistemas de accionamiento principal;

35 sellos de vástago de válvula tales como válvulas de motor de sistemas de serie de válvulas;

manguitos de refrigerante de aceite de motor de refrigerantes de aceite de motor, manguitos de retorno de aceite, juntas de sello, manguitos de agua usados alrededor de los radiadores y manguitos de aceite de bomba de vacío de bombas de vacío, de sistemas de lubricación y refrigeración; y

40 sellos de aceite, diafragmas y válvulas de bombas de combustible, manguitos de combustible tales como manguitos de relleno (collarín), manguitos de suministro de combustible, manguitos de retorno de combustible y manguitos de vapor (evaporador), manguitos dentro del tanque, sellos de relleno, empaquetaduras de tanque y montajes de bomba de combustible dentro del tanque, cuerpos de tubo y juntas tóricas conectoras de tubos de tubería de combustible, anillos de amortiguador de inyector, anillos de sello de inyector, juntas tóricas de inyector, diafragmas de regulador de presión y válvulas de retención de sistemas de inyección de combustible, pétalos de válvula de agujas, pistones de bomba de acelerador, juntas de pestaña y manguitos de control de carburadores, y asientos de válvula y diafragmas de sistemas de control de aire combinado (CAC) en sistemas de combustible. En particular, el material laminado es adecuado para manguitos de combustible y manguitos dentro del tanque de tanques de combustible.

50 El material laminado también puede usarse en las siguientes aplicaciones: empaquetaduras de colector de admisión y empaquetaduras de colector de escape de colectores, diafragmas, manguitos de control y manguitos de control de emisiones de sistemas de recirculación de gases de escape (EGR), diafragmas de BPT, láminas de válvula preventivas del posquemado de válvulas de AB, empaquetaduras de cuerpo de regulador de reguladores, manguitos de aceite de turbo (suministro), manguitos de aceite de turbo (retorno), manguitos de aire de turbo, manguitos de refrigerador intermedio y sellos de eje de turbinas de turbocargadores, de sistemas de admisión y escape;

60 sellos de cojinetes relacionados con la transmisión, sellos de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras y manguitos de convertidor de par motor, y manguitos de aceite de engranaje, manguitos de ATF, juntas tóricas y empaquetaduras de AT, de sistemas de transmisión;

manguitos de aceite de dirección asistida de sistemas de dirección;

65 sellos de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras, manguitos de líquido de frenos, válvulas de aire, válvulas de vacío y diafragmas de servos de vacío, cubetas de pistón (cubetas de plástico) de cilindros maestros, sellos de calibre y fundas, de sistemas de frenado;

aislantes y vainas de cables eléctricos (arneses), y tubos de partes que contienen arneses de equipo eléctrico básico;

5 materiales de cubierta para líneas de sensor de equipo eléctrico de sistemas de control; y

juntas tóricas, empaquetaduras y manguitos de acondicionadores de aire de equipo eléctrico, y escobillas de limpiaparabrisas de partes exteriores.

10 Además del campo de los automóviles, el material laminado de la presente invención puede usarse adecuadamente en las siguientes aplicaciones: empaquetaduras, juntas tóricas, manguitos, otros sellantes, diafragmas y válvulas resistentes al aceite, resistentes a productos químicos, resistentes al calor, resistentes al vapor o resistentes a la intemperie en un medio de transporte, tal como buques y aeronaves; empaquetaduras, juntas tóricas, sellantes, diafragmas, válvulas, manguitos, rodillos, tubos, recubrimientos resistentes a productos químicos y revestimientos similares en plantas químicas; manguitos y juntas en el campo de tratamiento químico; empaquetaduras, juntas tóricas, manguitos, sellantes, correas, diafragmas, válvulas, rodillos y tubos similares en equipo de plantas de alimentos y dispositivos relacionados con alimentos (incluyendo utensilios domésticos); empaquetaduras, juntas tóricas, manguitos, sellantes, diafragmas, válvulas y tubos similares en equipo de centrales nucleares; empaquetaduras, juntas tóricas, manguitos, sellantes, diafragmas, válvulas, rodillos, tubos, revestimientos, mandriles, cables eléctricos, juntas de expansión, correas, placas de caucho y burletes similares en equipo de OA y partes industriales generales; y palas de cilindro de fotocopiadoras sencillas. Por ejemplo, los materiales de caucho de seguridad de diafragmas de PTFE tienen una capacidad de deslizamiento escasa, y por tanto se gastan o se rompen durante el uso. En cambio, el material laminado de la presente invención puede solucionar tales problemas, y por tanto se usa adecuadamente.

25 En el caso de sellantes de caucho relacionados con alimentos, existe una absorción de aromas de los sellantes de caucho convencionales y contaminación de alimentos por astillas de caucho. En cambio, el material laminado de la presente invención puede solucionar tales problemas, y por tanto se usa adecuadamente. En el caso de aplicaciones médicas y químicas, los materiales de caucho usados como sellantes para tuberías que usan disolventes de sellantes de caucho se hinchan de manera desventajosa con el disolvente. En cambio, el material laminado de la presente invención puede solucionar tales problemas debido a que el caucho está cubierto con resina. En campos industriales generales, el material laminado puede usarse adecuadamente para cilindros, juntas tóricas, empaquetaduras y sellantes de caucho con el fin de mejorar la resistencia, capacidad de deslizamiento, resistencia química y permeabilidad de los materiales de caucho. En particular, el material laminado puede usarse adecuadamente para empaquetar baterías de ión de litio porque el material laminado mantiene la resistencia química y la capacidad de sellado simultáneamente. Además, el material laminado puede usarse adecuadamente en aplicaciones que requieren capacidad de deslizamiento con baja fricción.

40 El material laminado se usa de manera particularmente adecuada como tubo o manguito. En otras palabras, el material laminado es preferiblemente un tubo o un manguito. Para una buena resistencia al calor y baja permeabilidad al combustible, el material laminado puede usarse adecuadamente como tubo o manguito de tubería de combustible para automóviles entre los tubos.

45 Pueden producirse tuberías de combustible formadas a partir del material laminado de la presente invención mediante cualquier método habitual.

Ejemplos

50 La presente invención se describirá más específicamente a continuación en el presente documento con referencia a, pero sin limitarse a, ejemplos.

En los ejemplos y ejemplos comparativos, las propiedades físicas se determinaron mediante los siguientes métodos.

(1) Composición de polímero

55 La composición del polímero se determinó mediante análisis de ¹⁹F-RMN.

(2) Punto de fusión

60 El pico de fusión con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/min se registró usando un dispositivo de DSC (Seiko Instruments Inc.), y la temperatura correspondiente al valor máximo se definió como punto de fusión.

(3) Velocidad de flujo del fundido (MFR)

65 El peso (g) del polímero que sale de una boquilla (diámetro: 2 mm, longitud: 8 mm) por tiempo unitario (10 minutos) se determinó a 297 °C y 5 kg de carga usando un medidor de índice de fluidez (Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.).

(4) Medición del coeficiente de permeabilidad al combustible de fluororresina

5 Se pusieron los microgránulos de fluororresina en un molde que tenía un diámetro de 120 mm. Se montó la pieza de trabajo sobre una prensa calentada hasta 300 °C y se prensó en estado fundido a una presión de aproximadamente 2,9 MPa. De ese modo, se obtuvo una lámina de fluororresina que tenía un grosor de 0,15 mm. Se puso esta lámina dentro de una copa SUS316 para la medición del coeficiente de permeabilidad al combustible (diámetro interno: 40 mmφ, altura: 20 mm) que contenía 18 ml de CE10 (combustible preparado mezclando una mezcla de isooctano y tolueno a una razón en volumen de 50:50 y el 10 % en volumen de etanol), y se midió el cambio de masa a 60 °C durante 1000 horas. Se calculó el coeficiente de permeabilidad al combustible ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$) a partir del cambio de masa por hora (el periodo durante el que el cambio de masa es constante en la fase inicial de la medición), y el área de superficie y grosor de la lámina en la porción en contacto con el líquido.

15 (5) Coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina

En primer lugar, se disolvieron completamente 0,56 g del polímero (fluorocaucho) en 10 cc de acetona, tetrahidrofurano (THF) o metil etil cetona (MEK), y luego se añadieron 4,9 g de trietilamina a lo mismo. Se trasladó la disolución a una placa Petri, y se evaporó la acetona, THF o MEK. Se calentó la placa Petri junto con el residuo en la misma en un tanque de temperatura constante de 70 °C durante 3 h. Se analizó el polímero tras el calentamiento mediante espectroscopía infrarroja (IR).

En los resultados de análisis de IR, la intensidad de pico a 1720 cm^{-1} , definiéndose el coeficiente de absorción a de $3000\text{ a }3030\text{ cm}^{-1}$ como 1,0, se definió como coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} .

25 Los materiales usados en los ejemplos y ejemplos comparativos se muestran a continuación.

- Fluororresina (1)

30 copolímero de CTFE/PPVE/TFE, CTFE/PPVE/TFE = 21,3/2,4/76,3 (% en moles), coeficiente de permeabilidad al combustible: $0,4\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$

- Fluororresina (2)

35 homopolímero de CTFE, coeficiente de permeabilidad al combustible: $1,9\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$

- Fluororresina (3)

40 copolímero de VDF/TFE/HFP, VDF/TFE/HFP = 20,0/74,6/5,4 (% en moles), coeficiente de permeabilidad al combustible: $2,5\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$

- Fluororresina (4)

45 copolímero de VDF/TFE/HFP, VDF/TFE/HFP = 15,0/79,6/5,4 (% en moles), coeficiente de permeabilidad al combustible: $1,4\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$

- Fluorocaucho (1)

50 copolímero de TFE/propileno, nombre comercial: Aflas 150P (Asahi Glass Co., Ltd.), coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina: 0,07

- Fluorocaucho (2)

55 copolímero de VdF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno, contenido en flúor: 62 %, viscosidad de Mooney ($\text{ML}_{(1+10)}$ (121 °C)) = 35, coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina: 0,07

- Fluorocaucho (3)

60 copolímero de VdF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno, contenido en flúor: 61 %, viscosidad de Mooney ($\text{ML}_{(1+10)}$ (121 °C)) = 30, coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina: 0,06

- Fluorocaucho (4)

65 copolímero de VdF/HFP/TFE/PMVE/etileno, nombre comercial: BR-9151, coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina: 0,17

- Fluorocaucho (5)

ES 2 689 893 T3

copolímero de etileno/TFE/PMVE, nombre comercial: ETP-600S, viscosidad de Mooney ($ML_{(1+10)}$ (121°C)) = 63, coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina: 0,07

5 - Fluorocaucho (6)

copolímero de VdF/HFP, contenido en flúor: 66 %, viscosidad de Mooney ($ML_{(1+10)}$ (121 °C)) = 20, coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina: 0,29

10 - Fluorocaucho (7)

copolímero de VdF/TFE/PMVE, contenido en flúor: 66 %, viscosidad de Mooney ($ML_{(1+10)}$ (100 °C)) = 67, coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} determinado tras ponerse en contacto con trietilamina: 0,38

15 Compuesto multifuncional básico:

N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina, distancia entre átomos de N en la molécula: 8,80 Å

hexametilendiamina, distancia entre átomos de N en la molécula: 8,90 Å

20

p-fenilendiamina, distancia entre átomos de N en la molécula: 5,66 Å

Compuesto de amina:

25 dodecilamina

Sal de DBU:

cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undecenio

30

sal de ácido fórmico de DBU

Melamina:

35 melamina, distancia entre átomos de N en la molécula: 4,61 Å

Negro de carbono:

negro de carbono (N990)

40

Hidróxido de calcio:

hidróxido de calcio

45 MgO:

óxido de magnesio

Agente de vulcanización:

50

isocianurato de trialilo

2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano

55 Poliol:

bisfenol AF

Sal de fosfonio orgánico/bis A (1:2):

60

GP-21

Ejemplos 1 a 22

65 (Producción de composición de fluorocaucho)

Los materiales mostrados en una de las siguientes tablas 1 a 7 se amasaron usando un rodillo de abertura de 8 pulgadas, y de ese modo se obtuvo una composición de caucho de tipo lámina de aproximadamente 2 mm de grosor para la vulcanización. La unidad de los valores en las tablas 1 a 7 es "parte(s) en masa". Se determinaron el valor de par motor máximo (MH) y el valor de par motor mínimo (ML) de la composición de caucho para la vulcanización a 160 °C usando un instrumento Curelastometer tipo-II (modelo n.º: JSR curelastometer, JSR Corp.). De ese modo, se

5

10

(Producción de material laminado)

Se apilaron la lámina de composición de caucho para la vulcanización que tenía un grosor de aproximadamente 2 mm y la lámina de fluororresina. Se pusieron las láminas apiladas en un molde que puede proporcionar una lámina que tiene un grosor de 2 mm, y se prensaron las láminas a 160 °C durante 45 minutos. De ese modo, se obtuvo un material laminado de tipo lámina.

15

En el ejemplo 19, se apiló la lámina de composición de caucho para la vulcanización que tenía un grosor de aproximadamente 1 mm sobre ambos lados de la lámina de fluororresina. Se pusieron las láminas apiladas en un molde que puede proporcionar una lámina que tiene un grosor de 2 mm, y se prensaron las láminas a 160 °C durante 45 minutos. De ese modo, se obtuvo un material laminado de tipo lámina.

20

Ejemplos comparativos 1 a 14

25

(Producción de composición de fluorocaucho comparativa)

Los materiales mostrados en una de las siguientes tablas 1 a 4 y 8 se amasaron usando un rodillo de abertura de 8 pulgadas, y de ese modo se obtuvo una composición de caucho de tipo lámina de aproximadamente 2 mm de grosor para la vulcanización. La unidad de los valores en las tablas 1 a 4 y 8 es parte(s) en masa. El valor de par motor máximo (MH) y el valor de par motor mínimo (ML) de la composición de caucho para la vulcanización se determinaron a 160 °C usando un instrumento Curelastometer tipo-II (modelo n.º: JSR curelastometer, JSR Corp.). De ese modo, se determinaron el tiempo de inducción (T10) y el tiempo de vulcanización óptimo (T90). Los resultados de la medición se muestran en las tablas. En este caso, T10 representa el tiempo que satisface $\{(MH) - (ML)\} \times 0,1 + ML$, T90 representa el tiempo que satisface $\{(MH) - (ML)\} \times 0,9 + ML$, y MH y ML son valores determinados en conformidad con la norma JIS K6300-2.

30

35

(Producción de material laminado comparativo)

Se apilaron la lámina de composición de caucho para la vulcanización que tenía un grosor de aproximadamente 2 mm y la lámina de fluororresina. Se pusieron las láminas apiladas en un molde que puede proporcionar una lámina que tiene un grosor de 2 mm, y se prensaron las láminas a 160 °C durante 45 minutos. De ese modo, se obtuvo un material laminado de tipo lámina.

40

(Evaluación de la unión)

45

Se cortó el material laminado resultante en tres muestras rectangulares que tenía cada una una anchura de 10 mm x longitud de 40 mm. Se sometió cada muestra a una prueba de exfoliación a 25 °C y una velocidad de tracción de 50 mm/min usando un autógrafa (AGS-J 5kN, Shimadzu Corp.) en conformidad con el método divulgado en la norma JIS K6256 (Adhesion testing methods for rubber, vulcanized). Se observó el modo de exfoliación y se evaluó según los siguientes criterios.

50

Buena: La composición de caucho para la vulcanización o la fluororresina padecían fallo material en la superficie de contacto del material laminado, de modo que la exfoliación de la superficie de contacto era imposible.

55

Aceptable: El material laminado se exfoliaba en la superficie de contacto, y la resistencia a la exfoliación en la superficie de contacto era de 5 N/cm o superior.

Mala: El material laminado se exfoliaba en la superficie de contacto, y la resistencia a la exfoliación en la superficie de contacto era menor de 5 N/cm.

60

[Tabla 1]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 5
Polímero de base	Fluorocaucho (1)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	30,0	30,0	20,0	30,0	30,0	30,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
MgO	Oxido de magnesio	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Sal de DBU	Sal de ácido fórmico de DBU						2,0
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicinamildien-1,6-hexametilendiamina	10,0	5,0	5,0	3,0		1,5
	Suma	149,0	144,0	134,0	142,0	139,0	142,5
Curelastometer tipo-II, 160°C	ML (N)						
	MH (N)						
	T10 (min)						
	T90 (min)						
Unión	frente a fluororesina (1)	Buena 18 N/cm	Buena 20 N/cm	Buena 20 N/cm	Buena 21 N/cm	Mala 0 N/cm	Buena 21 N/cm

[Tabla 2]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Polímero de base	Fluorocaucho (2)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sal de DBU	Cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo(5,4,0)-7-undeceno	3,0	3,0	3,0			3,0
Poliol	Bisfenol AF		3,0	3,0			
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicinamiden-1,6-hexametildiamina				10,0	3,0	3,0
Sal de fosfonio orgánico/bis A (1:2)	GP-21						
Curelastometer tipo-II, 160°C	Suma	128,5	131,5	2,0	133,5	128,5	131,5
	ML (N)				0,49		
	MH (N)				0,98		
	T10 (min)				0,5		
	T90 (min)				10,0		
Unión	160°C×45 min frente a fluororresina (1)	Mala 0 N/cm	Mala 0 N/cm	Mala 0 N/cm	Buena 19 N/cm	Buena 17 N/cm	Buena 21 N/cm

[Tabla 3]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 8
Polímero de base	Fluorocaucho (3)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	1,5	1,5	1,5	1,5	4,0	4,0	1,5	1,5	1,5	1,5
Hidróxido de calcio	Hidróxido de calcio				6,0						
MgO	Oxido de magnesio				3,0						
Sal de DBU	Cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno			2,0	3,0			2,0	3,0		
Melamina	Melamina (caucho químico 1)										
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicamildien-1,6-hexametilendiamina		3,0	2,0		3,0	3,0	1,0	1,0	1,0	
Compuesto multifuncional básico	Hexametildiamina									1,0	
Compuesto de amina	Dodecilamina										3,2
Compuesto multifuncional básico	p-Fenilendiamina										
Curelastometer tipo-II, 160°C	Suma	128,5	128,5	129,5	137,5	131,0	131,0	128,5	129,5	126,5	128,7
	ML (N)	0,4	0,4	0,6	1,1			0,7	0,6	1,5	1,7
	MH (N)	6,9	6,9	9,0	44,0			16,4	14,5	17,6	11,8
	T10 (min)	4,1	4,1	3,5	1,3			2,6	2,5	0,7	0,8
	T90 (min)	22,0	22,0	16,0	11,7			8,5	9,9	5,0	3,7
Unión	frente a fluororesina (1)	Mala 0 N/cm	Buena 22 N/cm	Buena 19 N/cm	Mala 0 N/cm	Buena 21 N/cm	-	Acceptable 17 N/cm	Acceptable 15 N/cm	Buena 20 N/cm	Mala 0 N/cm
Unión	frente a fluororesina (2)	-	-	-	-	Buena 23 N/cm	-	-	-	-	-
Unión	frente a fluororesina (3)	-	-	-	-	-	Buena 21 N/cm	-	-	-	-
Unión	frente a fluororesina (4)	-	-	-	-	Buena 22 N/cm	-	-	-	-	-

[Tabla 4]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo 15	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo 16	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo 17	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Polímero de base	Fluorocaucho (3)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3,0	3,0
Hidróxido de calcio	Hidróxido de calcio										
MgO	Oxido de magnesio										
Sal de DBU	Cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno		2,0	2,0			2,0			2,0	2,0
Melamina	Melamina (caucho químico 1)				2,0	2,0	2,0	2,0	2,0		
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicinamiden-1,6-hexametilendiamina		1,5	1,5	1,0	1,0		2,0	2,0	2,0	2,0
Compuesto multifuncional básico	Hexametildiamina										
Compuesto de amina	Dodecilamina										
Compuesto multifuncional básico	p-Fenilendiamina	0,9									
Curelastometer tipo-II, 160°C	Suma	128,4	129,0	129,0	128,5	128,5	129,5	129,5	129,5	131,0	131,0
	ML (N)	1,4	0,7	0,7	0,8	0,8	1,3	0,9	0,9	0,5	0,5
	MH (N)	6,9	10,8	10,8	25,3	25,3	18,2	14,3	14,3	14,1	14,1
	T10 (min)	2,5	2,8	2,8	2,0	2,0	0,7	2,7	2,7	2,7	2,7
	T90 (min)	13,5	12,5	12,5	5,0	5,0	2,5	11,2	11,2	10,0	10,0
Unión	160°C×45 min frente a fluororesina (1)	Mala 0 N/cm	Acceptable 17 N/cm	-	Buena 25 Nm	-	Mala 0 N/cm	Buena 18 N/cm	-	Buena 21 N/cm	Buena 24 N/cm
Unión	160°C×45 min frente a fluororesina (2)	-	Buena 22 Nm	-	Buena 26 Nm	-	Mala 0 N/cm	Buena 21 Nm	-	-	-
Unión	160°C×45 min frente a fluororesina (3)	-	-	Buena 23 Nm	-	Buena 24 Nm	Mala 0 N/cm	-	Buena 20 Nm	-	-
Unión	160°C×45 min frente a fluororesina (4)	-	-	-	-	-	Mala 0 N/cm	-	-	-	-

[Tabla 5]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo 20
Polímero de base	Fluorocaucho (4)	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	20,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	4,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	1,5
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina	5,0
Suma		130,5
Curelastometer tipo-II, 160 °C	ML (N)	2,4
	MH (N)	27,2
	T10 (min)	3,1
	T90 (min)	12,3
Unión	frente a fluororresina (1)	Acceptable 10 N/cm
160 °C × 45 min		

5 [Tabla 6]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo 21
Polímero de base	Fluorocaucho (5)	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	20,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	4,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	1,5
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina	4,0
Suma		129,5
Curelastometer tipo-II, 160 °C	ML (N)	0,2
	MH (N)	27,8
	T10 (min)	1,5
	T90 (min)	11,3
Unión	frente a fluororresina (1)	Acceptable 18 N/cm
160 °C × 45 min		

[Tabla 7]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo 22
Polímero de base	Fluorocaucho (6)	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	20,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	4,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	1,5
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina	6,0
Suma		131,5
Curelastometer tipo-II, 160 °C	ML (N)	0,5
	MH (N)	18,8
	T10 (min)	3,6
	T90 (min)	11,0
Unión	frente a fluororresina (1)	Acceptable 6 N/cm
160 °C × 45 min		

10

[Tabla 8]

Tipo de agente de composición	Nombre del material	Ejemplo comparativo 14
Polímero de base	Fluorocaucho (7)	100,0
Negro de carbono	Negro de carbono (N990)	20,0
Agente de vulcanización	Isocianurato de trialilo	4,0
Agente de vulcanización	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	1,5
Compuesto multifuncional básico	N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina	3,0
Suma		128,5

Curelastometer tipo-II, 160 °C	ML (N)	1,5
	MH (N)	31,3
	T10 (min)	2,4
	T90 (min)	6,8
Unión 160 °C × 45 min	frente a fluororresina (1)	Mala 2 N/cm

Aplicabilidad industrial

- 5 Puesto que la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) se unen excelentemente y la capa de fluororresina (B) tiene un bajo coeficiente de permeabilidad al combustible en el material laminado de la presente invención, el material laminado de la presente invención puede usarse de manera particularmente adecuada como manguito para combustible, sello de aceite, junta tórica, empaquetadura, o similar.

REIVINDICACIONES

1. Un material laminado que comprende:
- 5 (i) una capa de fluorocaucho (A) formada a partir de una composición de fluorocaucho que contiene
- un fluorocaucho (a1) que tiene un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina y según el método descrito en el párrafo [0166] de la descripción, de $\leq 0,35$;
 - 10 - un agente de vulcanización de peróxido; y
 - un compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de $\geq 5,70\text{ \AA}$; y
- 15 (ii) apilada sobre la capa de fluorocaucho (A), una capa de fluororresina (B) formada a partir de una fluororresina (b1) que tiene un coeficiente de permeabilidad al combustible, determinado según el método descrito en el párrafo [0165] de la descripción, de $\leq 2,0\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$ y es al menos uno de
- 20 - un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE)/hexafluoropropileno (HFP)/fluoruro de vinilideno (VdF) que tiene una razón de copolimerización de TFE/HFP/VdF (razón molar en %) de (75-95) / (0,1-10) / (0,1-19);
 - un copolímero que contiene unidades derivadas de clorotrifluoroetileno (CTFE), TFE y un monómero (α) copolimerizable con el mismo, en el que la suma de unidades derivadas de CTFE o TFE es del 90-99,9 % en moles y la cantidad de unidades derivadas del monómero (α) es del 0,1-10 % en moles; y
 - 25 - policlorotrifluoroetileno.
- 30 2. El material laminado según la reivindicación 1, en el que el fluorocaucho (a1) es al menos uno de un copolímero de VdF/CH₂=CFR^{f1} (en el que R^{f1} es fluoroalquilo C₁₋₁₂ lineal o ramificado), un copolímero de TFE/propileno, un copolímero de TFE/propileno/VdF, un copolímero de etileno/TFE/perfluoro(alquilvinil éter) (PAVE), un copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE/etileno, un copolímero de VdF/HFP y un copolímero de VdF/HFP/TFE.
- 35 3. El material laminado según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto multifuncional básico tiene dos o más grupos funcionales seleccionados de -NH₂, -NH₃⁺, -NHCOOH, -NHCOO⁻, -N=CR¹R², -NR³R⁴ y -NR³R⁴R⁵, en el que R¹-R⁵ son cada uno individualmente un grupo orgánico C₀₋₁₂.
- 40 4. El material laminado según la reivindicación 3, en el que el compuesto multifuncional básico tiene dos o más grupos funcionales seleccionados de -NH₂, -NH₃⁺, -N=CR¹R² y -NR³R⁴R⁵.
- 45 5. El material laminado según la reivindicación 4, en el que el compuesto multifuncional básico es al menos uno seleccionado de N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina y NH₂-(CH₂)_n-NH₂ (en el que n es 5-12).
6. El material laminado según la reivindicación 5, en el que el compuesto multifuncional básico es al menos uno de N,N'-dicinamiliden-1,6-hexametilendiamina y hexametilendiamina.
- 50 7. El material laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene una fuerza de unión entre capas inicial de $\geq 5\text{ N/cm}$.
8. El material laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la capa (A) está apilada sobre ambos lados de la capa (B), o la capa (B) está apilada sobre ambos lados de la capa (A).
- 55 9. El material laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además una capa de caucho libre de flúor (C1a), en el que las capas (A), (B) y (C1a) están apiladas en este orden.
- 60 10. El material laminado según la reivindicación 9, que comprende además una capa de caucho libre de flúor (D1a), en el que las capas están apiladas en el orden de capas (D1a)/(A)/(B)/(C1a), (A)/(B)/(D1a)/(C1a) o (A)/(B)/(C1a)/(D1a).
- 65 11. El material laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que las capas (A) y (B) están unidas entre sí por vulcanización.

12. Un método para fabricar el material laminado de la reivindicación 1, que comprende:

- 5
- (i) proporcionar una composición de fluorocaucho mezclando un fluorocaucho (a1), un agente de vulcanización de peróxido y un compuesto multifuncional básico como se define en la reivindicación 1,
 - (ii) apilar una capa de fluorocaucho no vulcanizado preparada moldeando la composición de fluorocaucho y una capa de fluororresina formada a partir de una fluororresina (b1) como se define en la reivindicación 1; y
 - 10 (iii) vulcanizar la capa de fluorocaucho no vulcanizado y la capa de fluororresina apilada.

13. El uso de una composición de fluorocaucho que comprende:

- 15
- un fluorocaucho (a1) que tiene un coeficiente de absorción a 1720 cm^{-1} , determinado tras ponerse en contacto con trietilamina y según el método descrito en el párrafo [0166] de la descripción, de $\leq 0,35$;
 - un agente de vulcanización de peróxido; y
 - 20 - un compuesto multifuncional básico que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en la molécula con una distancia entre los átomos de nitrógeno en la molécula de $\geq 5,70\text{ \AA}$;

para la fabricación de material laminado de la reivindicación 1.