(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 694 242**

(51) Int. Cl.:

B32B 7/10 (2006.01)
B32B 25/04 (2006.01)
B32B 25/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2011 PCT/JP2011/054470**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11155236**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2011 E 11792194 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2581223**

(54) Título: **Cuerpo laminado y vulcanizado**

(30) Prioridad:

09.06.2010 JP 2010132347

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.12.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KAWASAKI TAKASHI;
SUNADA TAKASHI;
HAGIWARA SHOGO;
ABE YASUSHI y
MIYAUCHI TOSHIAKI

(74) Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 694 242 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

Cuerpo laminado y vulcanizado

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un laminado de elastómeros.

Estado de la Técnica

Los elastómeros acrílicos y sus productos vulcanizados, que son superiores en propiedades físicas tales como resistencia al calentamiento, resistencia al aceite, propiedades mecánicas y características de compresión, se han utilizado ampliamente, por ejemplo, como materiales para piezas de manguera, piezas de sellado y piezas de goma antivibración en salas de máquinas de automóviles.

Bajo las recientes regulaciones de ajuste de los gases de escape, el aumento de la potencia del motor y otros, existe una demanda de piezas con mayor resistencia al envejecimiento térmico.

Para resolver los problemas anteriores y mejorar la confiabilidad de las piezas de caucho, es posible utilizar elastómeros de flúor que sean más duraderos que los elastómeros acrílicos. Sin embargo, los elastómeros de flúor, que son más bajos en resistencia a baja temperatura y también son caros, no son materiales ideales, particularmente para las piezas de automóviles que exigen rentabilidad y confiabilidad simultáneamente.

Por ejemplo, los documentos de la patente 1 a 4 a continuación describen laminados de una capa de elastómero de flúor y una capa de elastómero acrílico. Es posible aumentar la durabilidad de un material convencional sustancialmente laminando un elastómero de flúor en la región del mismo donde existe un verdadero problema de durabilidad.

Un requisito importante exigido cuando un laminado se produce a partir de flúor y elastómeros acrílicos incluye la fuerza de unión entre estas capas. Debido a que la baja fuerza de unión entre ellos perjudica la confiabilidad del laminado, es extremadamente importante aumentar la fuerza de unión entre ellos para obtener un laminado barato de mayor durabilidad.

Por esa razón, la superficie del elastómero de flúor se somete, por ejemplo, a un tratamiento de superficie con una solución de sodio metálico (ver, por ejemplo, Documento de Patente 1), tratamiento de descarga (ver, por ejemplo, Documento de Patente 2), o tratamiento con plasma (ver, por ejemplo, el Documento de Patente 3) para mejorar la resistencia de la unión con un elastómero moldeado en forma de capa. También se sabe que es posible usar un tipo particular de elastómero de flúor para mejorar la resistencia de la unión entre una capa de elastómero de flúor y una capa de elastómero sin flúor (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 4).

El documento WO 2008/139967 A1 describe un laminado que comprende una capa de caucho de flúor y una capa de caucho sin flúor, en donde una sal de onio está contenida en la capa de caucho de flúor para mejorar la resistencia de unión entre la capa de caucho de flúor y la capa de caucho sin flúor.

El documento EP 1 201 704 A2 describe una composición de caucho y mangueras resistentes al calor, en la que la composición de caucho comprende caucho acrílico que tiene un grupo epoxi como material de base.

Lista de Citaciones

Documentos de Patente

[Documento de Patente 1] Publicación de Solicitud de Patente Japonesa Sin Examinar No. 3-67637
[Documento de patente 2] Publicación de solicitud de patente Japonesa Sin Examinar No. 2002-59486
[Documento de patente 3] Publicación de solicitud de patente Japonesa Sin Examinar No. 2009-234216
[Documento de patente 4] Publicación de solicitud de patente Japonesa Sin Examinar No. 2010-42669

Resumen de la invención

Problema Técnico

Sin embargo, los tratamientos de superficie, como los descritos en los Documentos de Patente 1 a 3 anteriores, hacen que el proceso de producción sea más complicado y elevan el costo de producción de los laminados como los productos de mangueras. Además, la degradación de la capa de elastómero causada posiblemente por el tratamiento de la superficie puede deteriorar la eficiencia de sellado del laminado. El método de usar solo un elastómero de flúor particular, como se describe en el Documento de Patente 4, dificulta el diseño de propiedades tales como la flexibilidad del laminado arbitrariamente de acuerdo con las aplicaciones del laminado,

debido a que los tipos de elastómeros de flúor son limitados.

Por consiguiente, el objetivo principal de la presente invención es proporcionar un laminado que tenga múltiples capas de elastómero estrechamente unidas entre sí.

Solución del Problema

Específicamente, la presente invención se refiere a un laminado que comprende una capa de elastómero acrílico de una composición de elastómero acrílico que contiene un elastómero acrílico que contiene un grupo epoxi obtenible por copolimerización de alquil (met) acrilato éster y un monómero reticulable que contiene un grupo epoxi y al menos una sal de onio. como el agente de reticulación de elastómero acrílico (grupo funcional) en una cantidad de 2 a 10 partes con respecto a 100 partes en peso del elastómero acrílico que contiene un grupo epoxi y una capa de elastómero de flúor de una composición de elastómero de flúor que contiene un agente de reticulación de poliol, en donde la capa de elastómero acrílico y la capa de elastómero de flúor están unidas entre sí.

La sal de onio es preferiblemente una sal de amonio orgánico y/o una sal de fosfonio orgánico.

La presente invención también proporciona un producto vulcanizado obtenido vulcanizando el laminado que comprende una capa de elastómero acrílico y una capa de elastómero de flúor.

Efectos Ventajosos de la Invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un laminado que tiene una capa de elastómero de flúor y una capa de elastómero acrílico estrechamente unidas entre sí.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra un ejemplo del laminado según la presente invención.

Descripción de las Realizaciones

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle, pero debe entenderse que la presente invención no está limitada por las realizaciones descritas a continuación.

La Figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra un ejemplo de un laminado 1 de acuerdo con la presente invención. El laminado 1 tiene una capa de elastómero acrílico 11 y una capa de elastómero de flúor 12 y la capa de elastómero acrílico 11 y la capa de elastómero de flúor 12 están laminadas y unidas entre sí.

La capa de elastómero acrílico 11 y la capa de elastómero de flúor 12 pueden estar simplemente unidas entre sí, pero preferiblemente unidas con reticulación, ya que los elastómeros están reticulados entre sí en la interfaz. Por ejemplo, es posible obtener un laminado más fuerte 1 vulcanizando estas capas, como laminadas, en un producto vulcanizado. El método de vulcanización utilizado no está particularmente limitado y puede ser un método de vulcanización común, como la vulcanización a presión, la vulcanización con vapor o la vulcanización con haz de electrones.

Una o ambas de las capas de elastómero acrílico 11 y la capa de elastómero de flúor 12 pueden tratarse superficialmente antes de la vulcanización, pero es posible de acuerdo con la presente invención lograr una fuerte propiedad de enlace de vulcanización incluso sin dicho tratamiento de superficie. Los números de las capas de elastómero acrílico 11 y las capas de elastómero de flúor 12 tampoco están particularmente limitados, y una, dos o más capas de elastómero acrílico 11 y una, dos o más capas de elastómero de flúor 12 pueden laminarse para dar el laminado 1. Cuando los números de las capas de elastómero acrílico 11 y las capas de elastómero de flúor 12 son cada una más de una, las capas de elastómero acrílico 11 y las capas de elastómero de flúor 12 pueden laminarse alternativamente. Además, el laminado puede tener capas distintas de las capas de elastómero acrílico 11 y las capas de elastómero de flúor 12 y puede tener, por ejemplo, una estructura que comprende capas de fibra de refuerzo. La capa de fibra de refuerzo está unida a una o ambas capas de elastómero acrílico 11 y capa de elastómero de flúor 12.

La capa de elastómero acrílico 11 se prepara moldeando una composición de elastómero acrílico que contiene un elastómero acrílico como componente principal y una sal de onio en una forma de capa (forma de película), mientras que la capa de elastómero de flúor 12 se prepara moldeando una composición de elastómero de flúor que contiene un elastómero de flúor como componente principal y un agente de reticulación de poliol añadido a una forma de capa (forma de película). El "componente principal" es un componente que tiene un contenido de 30% en masa o más en la composición y, por lo tanto, la composición de elastómero acrílico contiene un elastómero acrílico en una cantidad de 30% en masa o más y la composición de elastómero de flúor, un elastómero de flúor en una cantidad de 30% en masa o más. De aquí en adelante, cada composición se describirá con más detalle.

<Composición del elastómero acrílico>

El elastómero acrílico para uso en la presente invención es un polímero que comprende un éster de alquil (met) acrilato como su componente principal y un monómero reticulable que contiene un grupo epoxi copolimerizado allí con el monómero reticulable que es un monómero que tiene un grupo funcional que forma un reticulante sitio (punto de reticulación).

El alquil (met) acrilato éster es un componente que forma el esqueleto del elastómero acrílico y es posible mediante la elección adecuada de este tipo ajustar las propiedades físicas en estado normal y las propiedades básicas, como la resistencia a baja temperatura y la resistencia al aceite. de la composición elastomérica acrílica obtenida. En la presente invención, de manera similar al término (met) acrilato, el éster de alquil (met) acrilato es un concepto que incluye tanto un éster de metacrilato de alquilo como un éster de acrilato de alquilo.

Los ejemplos de los ésteres de alquil (met) acrilato incluyen, pero no se limitan a, ésteres de alquil (met) acrilato, tales como (met) acrilato de metilo, (met) acrilato de etilo, (met) acrilato de n-propilo, (met) acrilato, (met) acrilato de isobutilo, (met) acrilato de n-pentilo, (met) acrilato de isoamilo, (met) acrilato de n-hexilo, (met) acrilato de 2-metilpentilo, (met) acrilato de n-octilo (met) acrilato de 2-etilhexilo, (met) acrilato de n-decilo, (met) acrilato de n-dodecilo y (met) acrilato de n-octadecilo.

Alternativamente, los ésteres de acrilato de alcoxialquilo tales como el acrilato de 2-metoxietilo, el acrilato de 2-etoxietilo, el acrilato de 2-(n-pro-poxi) etilo, acrilato de 2-(n-butoxi) etilo, acrilato de 3-metoxipropilo, acrilato de 3-etoxipropilo, acrilato de 2-(n-propoxi) propilo y acrilato de 2-(n-butoxi) propilo, también se pueden usar y estos compuestos pueden usarse solo o en combinación de dos o más.

Es posible, que ajustando la velocidad de mezcla de estos monómeros insaturados, ajustar la resistencia a baja temperatura y la resistencia al aceite de la composición de elastómero acrílico obtenida y su producto vulcanizado. Por ejemplo, es posible mejorar la resistencia a baja temperatura aumentando la velocidad de copolimerización del acrilato de n-butilo y mejorar la resistencia al aceite aumentando la velocidad de copolimerización del acrilato de etilo.

El monómero reticulable es un compuesto utilizado para ajustar la dureza y las características de alargamiento del elastómero acrílico obtenido, al promover la reticulación intermolecular, ya que se copolimeriza según sea necesario con el éster de alquil (met) acrilato. El monómero reticulable para uso es un monómero reticulable que contiene un grupo epoxi. También es posible usar aquellos que tienen grupos epoxi y otros grupos funcionales (grupos carboxilo, por ejemplo).

Los monómeros reticulables no están particularmente limitados y los ejemplos de los monómeros reticulables que contienen un grupo epoxi incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter alilglicidílico, éter metilglicidílico y similares. La cantidad de adición de estos monómeros reticulables es preferiblemente de 0,5 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 5 partes en peso y en particular preferiblemente de 1 a 4 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del elastómero acrílico. Una cantidad adicional del monómero reticulable a menos de 0,5 partes en peso conduce a un deterioro en la acción de reticulación de la composición de elastómero acrílico y, por tanto, a una resistencia insuficiente del producto vulcanizado obtenido. Una cantidad adicional del monómero reticulable en más de 10 partes en peso conduce al endurecimiento del producto vulcanizado obtenido y a la pérdida de elasticidad del caucho.

Cuando se utiliza un monómero reticulable que contiene un grupo epoxi como monómero reticulable, la cantidad de adición del monómero reticulable es la cantidad del monómero reticulable que contiene un grupo epoxi añadido.

El elastómero acrílico se produce mediante copolimerización de los monómeros, mediante un método conocido, tal como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en solución o polimerización en masa. La composición del elastómero acrílico incluye el elastómero acrílico anterior y una sal de onio. Los ejemplos de las sales de onio incluyen, pero no se limitan particularmente, a sales de amonio orgánico, sales de fosfonio orgánico y similares.

Los ejemplos de sales de amonio orgánico para uso en la presente invención incluyen, pero no están particularmente limitados a, cloruro de tetra-n-butilamonio, cloruro de trimetilfenilamonio, cloruro de trimetilestearilamonio, cloruro de trimetil-laurylamonio, cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de dimetil-lacário, cloruro de tributilbencilo, bromuro de tetra-n-butilamonio, bromuro de metiltrifenilamonio, bromuro de etiltrifenilamonio, bromuro de trimetilfenilamonio, bromuro de trimetilbencilamonio, bromuro de estearíltrimetilamonio, tiocianato de tetrabutilamonio y similares.

Los ejemplos de las sales de fosfonio orgánico para uso en la presente invención incluyen, pero no están particularmente limitados a, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de metiltrifenilfosfonio, bromuro de etiltrifenilfosfonio, bromuro de butiltrifenilfosfonio, bromuro de hexiltrifenilfosfonio,

bromuro de bencil-trifenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, bromuro de 4-butoxibenzil-trifenilfosfonio, cloruro de aliltributilfosfonio, bromuro de 2 propiniltrifenilfosfonio, cloruro de metoxi propiltributilfosfonio y similares.

Estas sales de onio se pueden usar solas o en combinación de dos o más. Cuando se toma en cuenta la fuerza de unión, la capacidad de procesamiento, la flexibilidad y otras, la cantidad de adición de la sal de onio es en peso de 2 a 10 partes con respecto en peso de 100 partes del elastómero acrílico y es posible obtener la unión necesaria y suficiente eficiencia. Una cantidad adicional de la sal de onio en menos de 1 parte en peso conduce a una fuerza de unión insuficiente del laminado y por lo tanto a la exfoliación.

El método de agregar la sal de onio no está particularmente limitado pero, para lograr una fuerte propiedad de enlace de vulcanización entre la capa de elastómero acrílico 11 y la capa de elastómero de flúor 12 sin ningún tratamiento de superficie especial, es preferible usar un método para agregar la sal de onio a la composición del elastómero acrílico antes de la unión por vulcanización de estas capas, por ejemplo durante el amasado del elastómero acrílico con diversos ingredientes de composición.

La composición de elastómero acrílico se prepara amasando un elastómero acrílico, una sal de onio y, según sea necesario, otros ingredientes compuestos, como los aceleradores de reticulación y los rellenos en un aparato de amasado de caucho de uso común. Se pueden utilizar como aparatos de amasado de caucho, rodillos, amasadores, mezcladores Banbury, mezcladores internos, extrusores biaxiales y similares.

<Composición del elastómero de flúor>

El elastómero de flúor usado en la presente invención no está particularmente limitado si tiene átomos de flúor en el elastómero, y sus ejemplos incluyen copolímeros de tetrafluoroetileno-etileno, copolímeros de tetrafluoroetileno-propileno, copolímeros de clorotrifluoroetileno-etileno, fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, copolímeros de fluoruro de vinilideno-hex-afluoropropileno, copolímeros de tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilo-hexafluoropropileno, copolímeros de tetrafluoroetilen-en-vinilideno-perfluoroalquilviniléter, copolímeros de tetrafluoroetileno-vinilideno-fluoruro-propileno, y similares.

El elastómero de flúor para uso en la presente invención es, por ejemplo, un elastómero que permite la reticulación de poliol, aunque no está particularmente limitado al mismo.

La composición de elastómero de flúor para uso en la presente invención incluye el elastómero de flúor anterior y un agente de reticulación de poliol mezclado adicionalmente. También se puede utilizar un acelerador de reticulación en combinación con el agente de reticulación de poliol.

El agente de reticulación de poliol y el acelerador de reticulación son los agentes utilizados para reticular el elastómero de flúor. El término "reticulación" significa que las mismas o diferentes cadenas poliméricas del elastómero de flúor están reticuladas con el agente de reticulación de poliol, y el elastómero de flúor tiene una resistencia a la tracción mejorada y una elasticidad más favorable por el reticulado.

El elastómero de flúor reticulado obtenido mediante la reticulación con el agente de reticulación de poliol tiene enlaces carbono-oxígeno en los sitios de reticulación y, por lo tanto, es característico en su conjunto de baja compresión y moldeabilidad favorable y, por lo tanto, adecuado como laminado de la presente invención.

El agente de reticulación de poliol para uso en la presente invención puede ser un compuesto a base de poliol generalmente conocido en aplicación para elastómeros de flúor y, por ejemplo, los compuestos polihidroxi, especialmente los compuestos aromáticos polihidroxilados, se usan favorablemente, porque son superiores en resistencia térmica.

El compuesto aromático polihidroxilado no está particularmente limitado en su tipo, y sus ejemplos incluyen resorcin, hidroquinona, catecol, 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil) perfluoropropano, 1,7- dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxiestilbeno, 2,6-dihidroxiantraceno, 2,2-bis(4-hidroxifenil) butano, 4,4-bis(4-hidroxifenil) ácido valérico , 2,2-bis(4-hidroxifenil) tetrafluorodicloropropano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxidifenilcetona, tri(4-hidroxi-nil) metano, 3,3', 5,5'-tetraclorobisfenol A, 3,3', 5,5'-tetrabromobisfenol A y similares. Estos compuestos aromáticos polihidroxilados pueden ser sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos o similares, pero es preferible no usar las sales de metales anteriores, si el copolímero del elastómero de flúor se va a coagular utilizando un ácido.

En particular, los compuestos polihidroxilados son preferibles entre ellos, desde el punto de vista de un pequeño conjunto de compresión y una moldeabilidad favorable del elastómero de flúor reticulado, y desde el punto de vista de la resistencia térmica, los compuestos polihidroxiaromáticos son más favorables y el 2,2-bis(4-hidroxifenil) perfluoropropano es más favorable.

La cantidad de adición del agente de reticulación de poliol es preferiblemente de 0,2 a 10 partes en peso,

más preferiblemente de 0,5 a 3 partes en peso y aún más preferiblemente de 1 a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del elastómero de flúor. Una cantidad adicional del agente de reticulación a menos de 0,2 partes en peso conduce a una disminución del efecto de reticulación de la composición y, por lo tanto, a una resistencia insuficiente del producto vulcanizado obtenido. Una cantidad adicional del agente de reticulación en más de 10 partes en peso conduce al endurecimiento y pérdida de elasticidad del caucho del producto vulcanizado obtenido.

Además, un acelerador de reticulación se usa preferiblemente en combinación con el agente de reticulación de poliol durante la reticulación inducida por poliol. El acelerador de reticulación, cuando se usa, acelera la reacción de reticulación facilitando la formación de un doble enlace intramolecular mediante la reacción de deshidrofluoración de la cadena principal del elastómero de flúor.

El acelerador de reticulación utilizado durante la reticulación inducida por poliol es preferiblemente un compuesto que es resistente a la adición a la cadena mínima del elastómero de flúor. Generalmente, se usa un compuesto de onio. Los ejemplos de los compuestos de onio incluyen, pero no están particularmente limitados a, compuestos de amonio tales como sales de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio tales como sales de fosfonio cuaternario, compuestos de oxonio, compuestos de sulfonio, aminas cíclicas, compuestos de aminas monofuncionales y similares y, en particular, entre ellas se prefieren sales de onio tales como sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario.

La sal de onio utilizada como acelerador de reticulación no está particularmente limitada en su tipo, y se pueden usar las de tipo idéntico a las utilizadas en la composición de elastómero acrílico. El método para agregar la sal de onio no está particularmente limitado, pero es posible lograr una fuerte propiedad de enlace de vulcanización usando un método para agregarlo antes del enlace de vulcanización de la capa de elastómero de flúor y la capa de elastómero acrílico, por ejemplo durante el amasado del elastómero de flúor con varios ingredientes compuestos y otros.

La cantidad de adición del acelerador de reticulación es preferiblemente de 0,1 a 2,0 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes en peso y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,7 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del elastómero de flúor. Una cantidad adicional del acelerador de reticulación a menos de 0,1 partes en peso prohíbe el efecto deseado de aceleración de la reticulación, mientras que una cantidad adicional de más de 2,0 partes en peso conduce a una velocidad de reticulación excesivamente alta, causando fácilmente el chamuscado (vulcanización más temprana antes de la etapa de vulcanización) y defectos de moldeo.

Además, los aditivos comunes para los elastómeros de flúor, específicamente varios aditivos como el negro de carbón, los agentes de refuerzo, los suavizantes, los inhibidores del envejecimiento, los agentes vulcanizadores, los aceleradores de vulcanización, los rellenos, los auxiliares de procesamiento, los plastificantes, los colorantes, los estabilizadores, los aglutinantes, los aceptadores de ácido, los agentes de liberación, los potenciadores de la conductividad, los potenciadores de la conductividad del calor, los agentes de no adherencia de la superficie, los suavizantes, los mejoradores de la resistencia térmica y los retardantes de llama pueden combinarse, según sea necesario. Se pueden combinar uno o más agentes de reticulación distintos del agente de reticulación de poliol y uno o más aceleradores de reticulación.

La composición de elastómero de flúor se prepara amasando un elastómero de flúor, un agente de reticulación de poliol y, según sea necesario, otros ingredientes de composición, tales como aceleradores de reticulación y cargas en un aparato de amasado de caucho de uso común.

Se pueden utilizar como dispositivos de amasado de goma los rodillos, amasadores, mezcladores Banbury, mezcladores internos, extrusores biaxiales y similares.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los Ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención no está restringida por estos Ejemplos.

Se prepararon cuatro tipos de elastómeros acrílicos A a D en las condiciones que se muestran a continuación.

<Preparación del elastómero acrílico A>

Se colocaron 17 kg de solución acuosa en masa al 4% de alcohol polivinílico parcialmente saponificado y 22 g de acetato de sodio en un recipiente de reacción con una capacidad interna de 40 litros y la mezcla se agitó completamente con un agitador por adelantado, para dar una solución de suspensión homogénea. Una vez que el aire en la región superior del tanque se sustituyó con nitrógeno, se continuó la agitación. Después de mantener la temperatura dentro del tanque a 55°C, los componentes del monómero (5,5 kg de acrilato de etilo, 5,5 kg de acrilato de n-butilo y 0,15 kg de metacrilato de glicidilo) y 2 kg de solución acuosa en masa al 0,5% de hidroperóxido de t-butilo se agregaron por separado a través de puertos de inyección, para iniciar la polimerización. La temperatura en el tanque se mantuvo a 55°C durante la reacción y la reacción se terminó después de 6 horas, para dar una solución

de polímero.

Se añadieron 20 kg de solución acuosa en masa al 0,3% de borato de sodio a la solución de polímero obtenida y el polímero se solidificó, se deshidrató y se secó, para dar un elastómero acrílico A. El elastómero acrílico A tenía una composición de copolímero de 1,3 partes en peso de unidades monoméricas de metacrilato de glicidilo, 50 partes en peso de unidades monoméricas de acrilato de etilo y 50 partes en peso de unidades monoméricas de acrilato de n-butilo. La cantidad del monómero de metacrilato de glicidilo se determinó cuantitativamente mediante titulación utilizando una solución de ácido perclórico/ácido acético después de disolver el caucho bruto del copolímero (antes de la unión de la vulcanización) en cloroformo. Las cantidades de otros componentes de unidades monoméricas se determinaron cada una cuantitativamente mediante el método espectroscópico de resonancia magnética nuclear.

<Preparación del elastómero acrílico B>

Se colocaron 17 kg de solución acuosa en masa al 4% de alcohol polivinílico parcialmente saponificado y 22 g de acetato de sodio en un recipiente de reacción con una capacidad interna de 40 litros y la mezcla se agitó completamente con un agitador por adelantado, para dar una solución de suspensión homogénea. Después de que el aire en la región superior del tanque se sustituyó con nitrógeno, se alimentó etileno bajo presión a la región superior del tanque para ajustar la presión a 35 kg/cm^2. Después de continuar la agitación y mantener la temperatura en el tanque a 55°C, los componentes del monómero (acrilato de etilo 5,5 kg, acrilato de n-butilo 5,5 kg, metacrilato de glicidilo 0,15 kg) y 2 kg de solución acuosa en masa al 0,5% de t-butilo hidroperóxido se añadió por separado a través de puertos de inyección, para iniciar la polimerización. La temperatura en el tanque se mantuvo a 55°C durante la reacción y la reacción se terminó después de 6 horas, para dar una solución de polímero.

Se añadieron 20 kg de solución acuosa en masa al 0,3% de borato de sodio a la solución de polímero obtenida y el polímero se solidificó, se deshidrató y se secó, para dar un elastómero acrílico C. El elastómero acrílico C tenía una composición de copolímero de 1.3 partes en peso de unidades monoméricas de metacrilato de glicidilo, 50 partes en peso de unidades monoméricas de acrilato de etilo, 47 partes en peso de unidades monoméricas de acrilato de n-butilo y 3 partes en peso de unidades monoméricas de etileno.

<Preparación del elastómero acrílico C>

Se preparó un elastómero acrílico D en condiciones idénticas a las del elastómero acrílico A, excepto que la composición de los componentes monoméricos, materias primas para el elastómero acrílico, se cambió a 5,5 kg de acrilato de etilo y 5,5 kg de acrilato de n-butilo. El elastómero acrílico D tenía una composición de copolímero de 50 partes en peso de unidades monoméricas de acrilato de etilo y 50 partes en peso de unidades monoméricas de acrilato de n-butilo.

<Preparación de laminado>

Se preparó una composición de elastómero de flúor en la composición (relación en peso) mostrada en la siguiente Tabla 1 y la composición de elastómero de flúor (sin vulcanizar) se moldeó en una capa de elastómero de flúor que tenía un espesor de 2,5 mm.

[Tabla 1]

Tabla 1: Velocidad de mezcla de la composición del elastómero de flúor

Elastómero de flúor	100
Carbono SRF	13
Óxido de magnesio	3
Hidróxido de calcio	6

Los elastómeros acrílicos A a D y otros materiales se amasaron a las velocidades de mezcla (relaciones en peso) mostradas en las siguientes Tablas 2 a 4 utilizando un rodillo abierto de 8 pulgadas, para dar composiciones de elastómeros acrílicos de los Ejemplos 1 a 20 y los Ejemplos Comparativos 1 a 7. Cada una de estas composiciones de elastómeros acrílicos (sin vulcanizar) se moldearon para formar una capa de elastómeros acrílicos con un espesor de 2,5 mm, se unieron a la capa de elastómeros de flúor y se trataron térmicamente con una prensa de calor de tipo de calentamiento por vapor a 160°C335 minutos, para dar un producto vulcanizado del laminado.

[Tabla 2]

Tabla 2: Composiciones de elastómeros acrílicos y resultados de ensayos (1)

		Ejemplo1	Ejemplo2	Ejemplo3	Ejemplo4	Ejemplo5	Ejemplo6	Ejemplo7	Ejemplo8	Ejemplo9	Ejemplo10
Elastómero acrílico A		100	100	100	100	100	100	100	100	-	-
Elastómero acrílico B		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Elastómero acrílico C		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido esteárico		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Inhibidor del envejecimiento		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
HAF de carbono		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Estearíltrimetilamonio bromuro		1	2	4	6	10	-	-	-	2	4
Tetra-n-butilamonio tio cianato		-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
Tetra-n-butilamonio cloruro		-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Benciltributilamonio cloruro		-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
Tetra-n-butilfosfonio bromuro		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metil tri fenil fosfonio bromuro		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etiltrifenilfosfonio bromuro		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condición de vulcanización		160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.
Prueba de unión resultados	Exfoliación Modo	Δ	O	O	O	O	O	O	O	O	O

[Tabla 3]

Tabla 3: Composiciones de elastómeros acrílicos y resultados de ensayos (2)

		Ejemplo11	Ejemplo12	Ejemplo13	Ejemplo14	Ejemplo15	Ejemplo16	Ejemplo17	Ejemplo18	Ejemplo19	Ejemplo20
Elastómero acrílico A		100	100	100	100	100	100	-	-	-	-
Elastómero acrílico B		-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Elastómero acrílico C		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido esteárico		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Inhibidor del envejecimiento		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
HAF de carbono		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Estearíltrimetilamonio bromuro		-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
Tetra-n-butilamonio tio cianato		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetra-n-butilamonio cloruro		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bencíltributilamonio cloruro		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetra-n-butilfosfonio bromuro		1	2	4	10	-	-	2	-	-	-
Metil tri fenil fosfonio bromuro		-	-	-	-	2	-	-	2	-	-
Etiltrifenilfosfonio bromuro		-	-	-	-	-	2	-	-	2	-
Condición de vulcanización		160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.
Prueba de unión resultados	Exfoliación Modo	Δ	O	O	O	O	O	O	O	O	O

[Tabla 4]

Tabla 4: Composiciones de elastómeros acrílicos y resultados de ensayos (3)

		Ejemplo21	Ejemplo Comparativo1	Ejemplo Comparativo2	Ejemplo Comparativo3	Ejemplo Comparativo4	Ejemplo Comparativo5	Ejemplo Comparativo6	Ejemplo Comparativo7
Elastómero acrílico A		-	100	-	100	100	-	-	-
Elastómero acrílico B		100	-	-	-	-	-	-	-
Elastómero acrílico C		-	-	-	-	-	100	100	100
Ácido esteárico		1	1	1	1	1	1	1	1
Inhibidor del envejecimiento		1	1	1	1	1	1	1	1
HAF de carbono		55	55	55	55	55	55	55	55
Estearíltrimetilamonio bromuro		4	-	-	0.5	-	-	1	5
Tetra-n-butilamonio tio cianato		-	-	-	-	-	-	-	-
Tetra-n-butilamonio cloruro		-	-	-	-	-	-	-	-
Benciltributilamonio cloruro		-	-	-	-	-	-	-	-
Tetra-n-butilfosfonio bromuro		-	-	-	-	0.5	-	-	-
Metil tri fenil fosfonio bromuro		-	-	-	-	-	-	-	-
Etiltrifenilfosfonio bromuro		-	-	-	-	-	-	-	-
Condición de vulcanización		160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.	160ºC335 min.
Prueba de unión resultados	Exfoliación Modo	O	x	x	x	x	x	x	x

Los ingredientes compuestos que se describen en las Tablas 1 a 4 son los siguientes:

- Elastómero de flúor: DAI-EL G558 (producido por Daikin Industries, Ltd., que contiene un agente de reticulación de poliol en el producto)
- Óxido de magnesio: Kyowamag 150 (producido por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.)
- Hidróxido de calcio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Carbon SRF: Asahi # 50 (producido por Asahi Carbon Co., Ltd.)
- Carbon HAF: SEAST # 3 (producido por Tokai Carbon Co., Ltd.)
- Inhibidor del envejecimiento: NOCRAC CD (producido por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)
- Ácido esteárico: LUNAC S-90 (producido por Kao Corp.)
- Bromuro de estearil trimetilamonio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Tio-cianato de tetra-n-butilamonio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Cloruro de tetra-n-butilamonio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Cloruro de benciltributilamonio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Bromuro de tetra-n-butilfosfonio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Bromuro de metiltrifenilfosfonio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Bromuro de etiltrifenilfosfonio: reactivo de grado analítico (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

La resistencia al pelado de cada uno de los productos vulcanizados (piezas de prueba) de los laminados obtenidos se evaluó en las siguientes condiciones.

(1) Fuerza de pelado

La resistencia al desprendimiento, es decir, la resistencia de la unión, se determinó, ya que cada pieza de prueba se sometió a un ensayo de desprendimiento en T en un medidor de tracción a una velocidad de desprendimiento de 50 mm/minuto. El modo de exfoliación fue observado y evaluado de acuerdo con los siguientes criterios:

(Modo de exfoliación)

O: El material estaba roto.
Δ: Parte del material fue roto.
X: El material fue separado en la interfaz.

Los resultados de la evaluación se resumen en las Tablas 2 a 4.

Como es obvio en las Tablas 2 a 4, los laminados de acuerdo con la presente invención tienen una alta resistencia de unión entre la capa de elastómero de flúor y la capa de elastómero acrílico incluso sin ningún tratamiento de superficie especial, porque tiene una alta resistencia de unión derivada de la vulcanización. Como resulta obvio de la comparación entre los Ejemplos 1 a 10 y los Ejemplos 11 a 21, cualquier sal de onio, sal de amonio orgánico o sal de fosfonio orgánico, es adecuada para la presente invención.

Además, las resistencias de unión de los laminados de los Ejemplos Comparativos 6 y 7 son menores, aunque las composiciones de elastómeros acrílicos contienen una sal de onio, lo que indica que, para garantizar una alta resistencia de unión, debe haber grupos epoxi (grupos glicidilo) contenidos en la estructura química del elastómero acrílico.

Aplicabilidad industrial

El laminado de acuerdo con la presente invención proporciona una composición superior en resistencia de unión entre capas y el laminado y el producto vulcanizado del mismo pueden usarse favorablemente como partes de manguera, partes de sellado y piezas de caucho antivibración.

Lista de signos de referencia

1: Laminado
11: Capa de elastómero acrílico

12: Capa de elastómero de flúor

REIVINDICACIONES

1. Un laminado, que comprende:

una capa de elastómero acrílico de una composición de elastómero acrílico que contiene un grupo epoxi que contiene un elastómero acrílico obtenible por copolimerización de alquil (met) éster de acrilo y un grupo epoxi que contiene un monómero reticulable y al menos una sal de onio en una cantidad de 2 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del grupo epoxi que contiene un elastómero acrílico: y una capa de elastómero de flúor de una composición de elastómero de flúor que contiene un agente de reticulación de poliol, en el que la capa de elastómero acrílico y la capa de elastómero de flúor están unidas entre sí.

2. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de onio es una sal de amonio orgánico o/y una sal de fosfonato orgánico.

3. Un producto vulcanizado obtenido vulcanizando el laminado de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2.

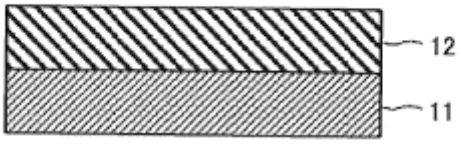

Fig. 1