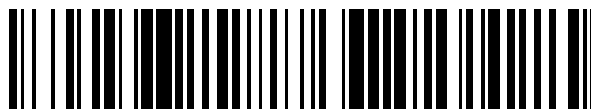


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 655**

51 Int. Cl.:

B32B 25/08	(2006.01) B32B 25/14	(2006.01)
B32B 7/04	(2006.01) B32B 27/30	(2006.01)
B32B 25/00	(2006.01) B32B 7/10	(2006.01)
B32B 25/04	(2006.01) C08L 21/00	(2006.01)
B32B 25/16	(2006.01) C08K 5/3465	(2006.01)
B32B 27/00	(2006.01)	
B32B 27/06	(2006.01)	
B32B 27/18	(2006.01)	
B32B 27/26	(2006.01)	
B32B 27/32	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2010** **PCT/JP2010/058458**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011** **WO11001756**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010** **E 10793927 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018** **EP 2450184**

54 Título: **Laminado**

30 Prioridad:

30.06.2009 JP 2009156022
31.07.2009 JP 2009179866
15.02.2010 JP 2010030506
28.04.2010 JP 2010104282

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.03.2019

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:

MASUI TOSHIAKI;
YANAGIGUCHI TOMIHIKO;
TAEDA MAYUKO y
INABA TAKESHI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 706 655 T3

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

DESCRIPCIÓN

Laminado

Campo técnico

La presente invención se refiere a un laminado.

5 Antecedentes de la técnica

La creciente conciencia medioambiental ha llevado a una mejora reciente en los sistemas legales para controlar la volatilidad de los combustibles. Especialmente en la industria de la automoción, el control de la volatilidad de los combustibles se demanda seriamente, particularmente en los Estados Unidos. Esta demanda ha aumentado la necesidad de materiales que tengan excelentes propiedades de barrera a los combustibles.

- 10 En particular, las mangueras de caucho comunes para la transferencia de combustible son mangueras laminadas (se usa caucho excepto para una capa barrera) que tienen una capa barrera hecha de una fluororresina para mejorar la resistencia a la permeabilidad del combustible. La fuerte demanda reciente de reducción de las cargas ambientales ha aumentado la necesidad de una menor permeabilidad de la capa barrera a los combustibles. Para lograr esto, el aumento del espesor de la capa barrera y el uso de una fluororresina perhalogenada que tenga la
- 15 permeabilidad más baja entre las fluororresinas han sido considerados medios para asegurar una menor permeabilidad. Sin embargo, el aumento del espesor de la capa barrera (fluororresina) conduce a un aumento del peso de la manguera y también es desventajoso desde el punto de vista de la conservación de energía. Adicionalmente, se reduce la capacidad de curvarse (flexibilidad) de la manguera, lo que es desventajoso en términos de manejabilidad (propiedad de ensamblaje).

- 20 En el caso de que en una capa barrera se use una fluororresina perhalogenada, la capa barrera no se adhiere fácilmente a un caucho de capas internas y externas. Esto requiere una etapa adicional, tal como una etapa de tratamiento superficial de la resina para mejorar la adhesividad y una etapa de enrollar una película o cinta alrededor de la capa. Tal proceso tan complicado reduce significativamente la productividad y también aumenta considerablemente el costo, los cuales son prácticamente desventajosos.

- 25 El Documento de Patente 1, por ejemplo, describe como un método para mejorar la adhesión entre una capa de fluororresina y una capa de caucho el uso de caucho epoxidado o un material mezclado que contiene caucho epoxidado y otro caucho en una capa de caucho. Además, como se describe en el Documento de Patente 2, otro método conocido para mejorar la adhesión es usar como fluororresina una fluororresina termoplástica que tenga un grupo funcional reactivo, tal como un grupo carbonilo, y agregar un compuesto polifuncional tal como isocianurato de
- 30 trialilo a al menos uno de la fluororresina termoplástica y una capa de caucho para la adhesión directa entre la fluororresina y el caucho.

- El Documento de Patente 3 describe una manguera de combustible que tiene una estructura en capas en la que una capa de caucho de dieno y una capa de copolímero de fluoruro de vinilideno (THV) son adyacentes entre sí. La capa de caucho de dieno comprende un caucho de dieno tal como NBR al que se ha añadido un agente vulcanizante de
- 35 azufre, al menos uno de entre un carbamato metálico y una sal metálica de tiazol, y óxido de magnesio, junto con una sal de DBU y similares.

- Como se describe en los Documentos de Patente 4 y 5, la adhesividad de una mezcla elastómera curable a una capa de fluoropolímero puede mejorarse usando un fluoropolímero que tenga al menos una unidad monomérica que contenga una pluralidad de átomos de hidrógeno o un fluoropolímero que esencialmente contenga una unidad de
- 40 fluoruro de vinilideno y mezclando una composición deshidrofluorante en la misma.

[Documento de Patente 1] JP-A 7-266501

[Documento de Patente 2] JP-A 2005-22403

[Documento de Patente 3] JP-A 2007-261079

[Documento de Patente 4] JP-T 2001-527104

- 45 [Documento de Patente 5] JP-T 2001-526972

El documento de patente US 6482522 B1 describe un método para aumentar la adhesión de una primera capa que comprende un fluoropolímero sustancialmente libre de unidades interpolimerizadas derivadas de fluoruro de vinilideno a una segunda capa que comprende un elastómero curable.

Sumario de la invención

Problemas para ser resueltos por la invención

5 El objetivo de la presente invención es proporcionar un laminado vulcanizado en el que una capa de caucho y una capa de fluororresina estén firmemente adheridas entre sí sin usar un adhesivo o realizar un tratamiento superficial sobre la capa de caucho y la capa de fluororresina.

Medio para resolver los problemas

La presente invención se refiere a un laminado como se define en la presente reivindicación 1.

Efecto de la invención

10 En la laminación de una capa de fluororresina y una capa de caucho del laminado de la presente invención se obtiene una adhesión químicamente firme durante la vulcanización del caucho sin procedimientos complicados. Por lo tanto, no se necesitan procedimientos especiales para la adhesión. Esto permite una fácil conformación a bajo costo. Además, dado que se puede emplear un método de conformación común, tal como la extrusión, se pueden producir productos más finos para mejorar la flexibilidad.

Modos para llevar a cabo la invención

15 El laminado de la presente invención tiene una capa (A) de caucho y una capa (B) de fluororresina sobre la capa (A) de caucho.

En lo que sigue se da una descripción de cada capa.

(A) Capa de caucho

20 La capa (A) de caucho está hecha de una composición de caucho para vulcanizar. La composición de caucho para vulcanizar contiene, como componentes esenciales, un caucho no vulcanizado (a1), un compuesto (a2), óxido de magnesio (a3) y sílice (a4), y puede además contener, como componentes opcionales, al menos uno de un agente vulcanizante (a5) y una sal metálica (a6). Especialmente en el caso de que la composición de caucho para vulcanizar contenga, además del caucho no vulcanizado (a1) y el compuesto (a2), el agente de vulcanización (a5) y la sal metálica (a6), la capa (A) y la capa (B) se pueden adherir entre sí con más fuerza.

25 Aunque se puede usar un fluorocaucho como caucho no vulcanizado (a1), el caucho no vulcanizado (a1) es preferiblemente un caucho libre de flúor porque tiene una excelente resistencia al frío y es rentable.

30 Ejemplos específicos del caucho libre de flúor incluyen cauchos de dieno tales como caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y su hidruro (HNBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de butadieno (BR), caucho natural (NR), y caucho de isopreno (IR); caucho de copolímero de etileno-propileno-termonómero, caucho de silicona, caucho de butilo, caucho de epíclorhidrina y cauchos acrílicos.

El caucho no vulcanizado (a1) es preferiblemente un caucho de dieno y es más preferiblemente NBR debido a su buena resistencia térmica, resistencia a los aceites, resistencia a la intemperie y facilidad de extrusión.

35 La composición de caucho para vulcanizar puede contener una resina para proporcionar a la capa (A) de caucho otra propiedad distinta de la propiedad dada por el caucho no vulcanizado (a1). Ejemplos de la resina incluyen PVC, poliestireno clorado, poliestireno etileno clorosulfonado y copolímeros de etileno-acetato de vinilo. En el caso de que la composición de caucho para vulcanización contenga NBR y PVC, por ejemplo, se puede mejorar la resistencia al ozono. En tal caso, la cantidad de PVC es preferiblemente de 10 a 70 partes en masa por cada 100 partes en masa de NBR.

40 El compuesto (a2) es al menos un compuesto 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) y 1,5-diazabicyclo(4.3.0)-non-5-eno (DBN). El compuesto (a2) mejora la propiedad de vulcanización de la composición de caucho para la vulcanización.

45 Ejemplos de la sal de DBU y la sal de DBN incluyen un carbonato, un carboxilato alifático de cadena larga, un carboxilato aromático, un ortoftalato, un p-toluensulfonato, un fenóxido, una sal de resina fenólica, un naftoato, un octoato, un oleato, un formiato y una sal de resina novolaca fenólica de DBU y DBN. La sal de DBU o DBN es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de 1,8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno (DBU-B), un naftoato, un ortoftalato, un fenóxido y un formiato.

50 Más específicamente, el compuesto (a2) es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, cloruro de 1,8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno, naftoato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, fenóxido de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, ortoftalato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, y formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno.

- El compuesto (a2) es más preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, cloruro de 1,8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno, fenóxido de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, ortoftalato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, y formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno. Además, el compuesto (a2) es aún más preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de 1,8-benzil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno y formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno.
- En el caso de que se use únicamente naftoato de DBU, puede ser necesaria una cantidad comparativamente grande del compuesto (a2) para lograr una excelente adhesividad. Por el contrario, en el caso de que se use DBU-B, la cantidad puede reducirse.
- El compuesto (a2) es preferiblemente DBU-B como componente esencial. Más preferiblemente, el compuesto (a2) es DBU-B solo, una combinación de DBU-B y fenóxido de DBU, una combinación de DBU-B y ortoftalato de DBU, una combinación de DBU-B y formiato de DBU, una combinación de DBU-B y DBU, o una combinación de DBU-B y naftoato de DBU. Como anteriormente, el uso esencial de DBU-B reduce la cantidad del compuesto (a2).
- Otra realización preferible del compuesto (a2) es DBU-B, DBU, o una combinación de naftoato de DBU y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en DBU-B, fenóxido de DBU, ortoftalato de DBU y formiato de DBU.
- La cantidad del compuesto (a2) es más que 1,0 parte en masa y no más que 5,0 partes en masa por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1). La cantidad del compuesto (a2) es preferiblemente de 1,5 partes en masa o más por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1). Si la cantidad es demasiado pequeña, la fuerza de adhesión puede ser insuficiente. La cantidad del compuesto (a2) es preferiblemente de 3,1 partes en masa o menos, más preferiblemente de 3,0 partes en masa o menos, y aún más preferiblemente de 2,0 partes en masa o menos, por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1).
- El agente de vulcanización (a5) puede ser uno conocido convencionalmente seleccionado de acuerdo con el sistema de vulcanización de la composición de caucho para vulcanizar. La vulcanización del caucho no vulcanizado (a1) mejora la resistencia mecánica, tal como la resistencia a la tracción de la capa de caucho vulcanizado obtenida y proporciona a la capa de caucho vulcanizado una buena elasticidad.
- El sistema de vulcanización utilizable en la presente invención es cualquier sistema de vulcanización con azufre, sistema de vulcanización de poliamina, sistema de vulcanización de poliol, sistema de vulcanización de peróxido, sistema de vulcanización de imidazol, sistema de vulcanización de triazina, sistema de vulcanización de oxazol y sistema de vulcanización de tiazol. Puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con el tipo de grupo vulcanizable (sitio de curado) en el caso de que el caucho no vulcanizado contenga un sitio de curado, y también de acuerdo con las propiedades que se le darán al laminado vulcanizado y la aplicación del mismo.
- El agente de vulcanización (a5) puede ser cualquiera de un agente de vulcanización de azufre, un agente de vulcanización de poliamina, un agente de vulcanización de poliol, un agente de vulcanización de peróxido, un agente de vulcanización de imidazol, un agente de vulcanización de triazina, un agente de vulcanización de oxazol y un agente de vulcanización de tiazol. Cada uno de éstos puede usarse solo, o dos o más de éstos pueden usarse en combinación.
- En el caso de que, por ejemplo, el caucho no vulcanizado (a1) sea un caucho libre de flúor de tipo dieno (por ejemplo, NBR, SBR, BR) dado que comúnmente se utilizan el sistema de vulcanización con azufre y el sistema de vulcanización con peróxido, el agente de vulcanización es preferiblemente al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un agente de vulcanización de azufre y un agente de vulcanización de peróxido.
- Ejemplos del agente de vulcanización con azufre incluyen azufre en polvo, azufre precipitado, azufre coloidal, azufre tratado superficialmente, azufre insoluble, cloruro de azufre, dicloruro de azufre, un compuesto de disulfuro y un compuesto de polisulfuro.
- La cantidad de agente de vulcanización de azufre es preferiblemente de 1,0 a 10,0 partes en masa por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1). Si la cantidad es demasiado pequeña, la adherencia puede ser insuficiente. Si la cantidad es demasiado grande, el laminado puede ser demasiado rígido.
- Ejemplos preferibles del agente de vulcanización de peróxido incluyen un peróxido orgánico que genera fácilmente radicales peróxido en presencia de calor o de un sistema redox.
- Ejemplos del peróxido orgánico incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido, di-t-butil peróxido, t-butil-cumil peróxido, dicumil peróxido, 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-butil peroximaleico y carbonato de t-butilperoxi isopropilo. Preferible entre estos es un compuesto dialquílico. Comúnmente, el tipo y la cantidad del peróxido orgánico se determinan de acuerdo con la cantidad del $-O=O-$ activo, la temperatura de degradación y similares. La cantidad es comúnmente de 0,1 a 15,0 partes en masa y preferiblemente de 0,3 a 5,0 partes en masa

por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado.

El agente de vulcanización (a5) es preferiblemente al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un agente de vulcanización de azufre y un agente de vulcanización de peróxido, y más preferiblemente un agente de vulcanización de azufre. La cantidad de agente vulcanizante (a5) es preferiblemente de 0,5 a 5,0 partes en masa y, en particular, preferiblemente de 1,0 a 3,0 partes en masa, por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1).

La sal metálica (a6) es preferiblemente un tipo seleccionado del grupo que consiste en un carbamato de metal y una sal metálica de tiazol.

Ejemplos del carbamato de metal incluyen dimetilditiocarbamato de zinc (ZnMDC), dietilditiocarbamato de zinc (ZnEDC), dibutilditiocarbamato de zinc (ZnBDC), dimetilditiocarbamato de hierro (FeMDC), etilfenilditiocarbamato de zinc (ZnEPDC), N-pentametileno-ditiocarbamato de zinc, dibencilditiocarbamato de zinc, dimetilditiocarbamato de sodio (NaMDC), dietilditiocarbamato de sodio (NaEDC), dibutilditiocarbamato de sodio (NaBDC), dimetilditiocarbamato de cobre (CuMDC) y dietilditiocarbamato de telurio (TeEDC). Cada uno de éstos puede usarse solo, o dos o más de éstos pueden usarse en combinación. Entre éstos, ZnMDC, ZnEDC o ZnBDC se usan favorablemente desde el punto de vista de la adhesividad y las propiedades del caucho.

Como la sal metálica de tiazol, se utiliza favorablemente el mercaptobenzotiazol de zinc (ZnMBT).

La cantidad de la sal metálica (a6) es preferiblemente de 0,01 a 3,0 partes en masa, más preferiblemente de 0,01 a 0,5 partes en masa, y en particular preferiblemente de 0,05 a 0,3 partes en masa, por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1). Si la cantidad es demasiado pequeña, las propiedades del caucho vulcanizado tienden a deteriorarse. Si la cantidad es demasiado grande, las propiedades del caucho no vulcanizado tienden a deteriorarse.

La composición de caucho para vulcanización contiene óxido de magnesio (a3). La cantidad de óxido de magnesio (a3) es preferiblemente de 3 a 20 partes en masa y particular y preferiblemente de 5 a 15 partes en masa desde el punto de vista de la adhesividad y las propiedades del caucho, por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1). Al laminado que tiene una estructura específica de la presente invención se le permite tener una excelente adhesividad al contener esencialmente el óxido de magnesio (a3).

La composición de caucho para vulcanización contiene sílice (a4). La sílice (a4) puede ser sílice básica o sílice ácida. Desde el punto de vista de la adhesividad, la sílice (a4) es preferiblemente sílice básica. Ejemplos de sílice básica incluyen Carplex 1120 (producto de DSL. Japan Co., Ltd.). Desde el punto de vista de la adhesividad y las propiedades del caucho, la cantidad de sílice (a4) es preferiblemente de 10 a 40 partes en masa y particular y preferiblemente de 15 a 25 partes en masa, por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1). Al laminado que tiene una estructura específica de la presente invención se le proporciona una excelente adhesividad conteniendo esencialmente la sílice (a4).

Preferiblemente, la composición de caucho para vulcanización no contiene un compuesto tipo amina ya que puede inhibir las propiedades de vulcanización y deteriorar las propiedades del caucho.

En la presente invención, los aditivos comúnmente usados en la preparación de composiciones de caucho para vulcanización pueden agregarse de acuerdo con los propósitos y necesidades. Ejemplos de los aditivos comunes incluyen cargas, agentes auxiliares de procesamiento, plastificantes, suavizantes, inhibidores del envejecimiento, colorantes, estabilizantes, agentes auxiliares de adhesión, agentes desmoldeantes, agentes que imparten conductividad, agentes que imparten conductividad térmica, agentes antiadhesivos para superficies, agentes de pegajosidad, agentes que imparten flexibilidad, mejoradores de la resistencia térmica, retardantes de la llama, absorbentes de rayos UV, mejoradores de la resistencia a los aceites, agentes espumantes, agentes retardantes de la vulcanización, lubricantes y resinas epoxi. Además, se pueden agregar uno o dos o más agentes vulcanizantes o aceleradores de vulcanización comunes distintos a los agentes mencionados anteriormente. Aquí, la cantidad de estos aditivos debe estar dentro del intervalo que no deteriore la adhesividad de la capa (B) de fluororresina que se pretende mejorar en la presente invención.

Ejemplos de las cargas incluyen: óxidos metálicos tales como óxido de calcio, óxido de titanio y óxido de aluminio; hidróxidos metálicos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio e hidróxido de calcio; carbonatos tales como carbonato de magnesio, carbonato de aluminio, carbonato de calcio y carbonato de bario; silicatos tales como silicato de magnesio, silicato de calcio, silicato de sodio y silicato de aluminio; sulfatos tales como sulfato de aluminio, sulfato de calcio y sulfato de bario; hidrotalcita sintetizada; sulfuros metálicos tales como disulfuro de molibdeno, sulfuro de hierro y sulfuro de cobre; tierra de diatomeas, amianto, litopón (sulfuro de zinc/sulfuro de bario), grafito, negro de humo, fluoruro de carbono, fluoruro de calcio, coque, polvo fino de cuarzo, flor de zinc, talco, mica en polvo, wollastonita, fibra de carbono, fibra de aramida, diversas fibras de óxidos metálicos, fibra de vidrio, refuerzos orgánicos y rellenos orgánicos.

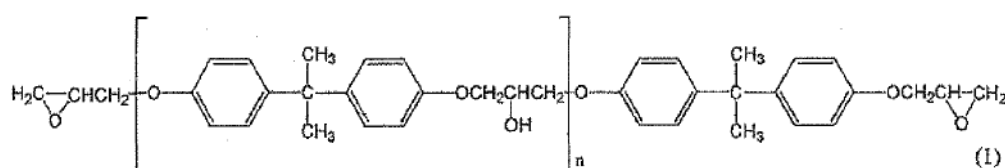
Ejemplos de los agentes auxiliares de procesamiento incluyen: ácidos grasos superiores tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido láurico; sales de ácidos grasos superiores tales como estearato de sodio y

estearato de zinc; amidas de ácidos grasos superiores tales como amida esteárica y amida oleica; ésteres de ácidos grasos superiores tales como oleato de etilo; aminas grasas superiores tales como estearilamina y oleamina; ceras de petróleo tales como cera de carnauba y cera de ceresina; poliglicoles tales como etilenglicol, glicerol y dietilenglicol; hidrocarburos alifáticos tales como vaselina y parafina; aceites de silicona, polímeros de silicona, polietileno de bajo peso molecular, ésteres de ftalato, ésteres de fosfato, colofonia, dialquilaminas (halogenadas), dialquil sulfonas (halogenadas) y agentes tensioactivos.

Ejemplos de los plastificantes incluyen derivados de ácido ftálico y derivados de ácido sebáico. Ejemplos de los suavizantes incluyen aceite lubricante, aceite de proceso, alquitrán de hulla, aceite de ricino y estearato de calcio. Ejemplos de los inhibidores del envejecimiento incluyen fenilendiaminas, fosfatos, quinolinas, cresoles, fenoles y sales metálicas de ditiocarbamatos.

Ejemplos de las resinas epoxi incluyen resinas epoxi de tipo bisfenol A, resinas epoxi de tipo bisfenol F y resinas epoxi polifuncionales. Entre éstas, son preferibles las resinas epoxi de tipo bisfenol A, ya que son excelentes en resistencia química y adhesividad. Además, la resina epoxi de tipo bisfenol A representada por la Fórmula (1):

[Quim. 1]



es particularmente preferible. En la fórmula (1), n es el valor promedio y es preferiblemente de 0,1 a 3, más preferiblemente de 0,1 a 0,5, y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,3. Si n es menor que 0,1, la adhesividad con la fluororresina (b) tiende a disminuir. Si n excede de 3, la viscosidad de la propia resina epoxi aumenta y dicha resina epoxi apenas puede dispersarse uniformemente en la composición de caucho para vulcanizar.

En el caso de que se agregue una resina epoxi, la cantidad de la misma es preferiblemente no menos que 1 parte en masa, más preferiblemente no menos que 2 partes en masa, y particular y preferiblemente 3 partes en masa, por cada 100 partes en masa del material no vulcanizado con el fin de mejorar aún más la adhesividad. Desde el punto de vista de evitar una capa de caucho demasiado dura, la cantidad es preferiblemente no más que 25 partes en masa, más preferiblemente no más que 15 partes en masa, y en particular y preferiblemente no más que 10 partes en masa, por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado.

La composición de caucho para vulcanización se prepara combinando el caucho no vulcanizado (a1), el compuesto (a2), el óxido de magnesio (a3) y la sílice (a4) y, si es necesario, el agente de vulcanización (a5), la sal de metales (a6) y otros aditivos.

La mezcla se puede realizar utilizando un mezclador de rodillos abierto, un mezclador Banbury, un amasador a presión o similar a una temperatura no superior a 100°C.

El tiempo óptimo de vulcanización (T_{90}) de la composición de caucho para vulcanización es preferiblemente de no más que 18 minutos. El tiempo óptimo de vulcanización (T_{90}) es más preferiblemente no mayor que 15 minutos, todavía más preferiblemente no mayor que 13 minutos, y particular y preferiblemente no mayor que 11 minutos. El límite inferior de T_{90} no está particularmente limitado, y puede no ser más corto que un minuto, por ejemplo. La composición de caucho para vulcanización que tiene una composición como la descrita anteriormente puede acortar el tiempo de vulcanización y mejorar la productividad. T_{90} es un valor obtenido al medir el valor máximo del par de torsión (M_H) y el valor mínimo del par de torsión (M_L) a 160°C y usando una fórmula $\{(M_H) - (M_L)\} \times 0,9 + M_L$. en la presente memoria, M_H y M_L se miden de acuerdo con JIS K 6300-2.

A continuación, se describe la capa (B) de fluororresina en el laminado de la presente invención.

(B) Capa de fluororresina

La capa (B) de fluororresina está hecha de una composición de fluoropolímero.

La composición de fluoropolímero contiene al menos un fluoropolímero (b1) que tiene una unidad de copolímero derivado de clorotrifluoroetileno.

El fluoropolímero (b1) se selecciona del grupo que consiste en policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y un copolímero de CTFE.

El copolímero de CTFE contiene preferiblemente una unidad de copolímero derivada de CTFE (unidad de CTFE) y una unidad de copolímero derivada de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en

tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE), fluoruro de vinilideno (VdF), fluoruro de vinilo, hexafluoroisobuteno, un monómero representado por la fórmula: $\text{CH}_2 = \text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ (en la fórmula, X^1 representa H o F, X^2 representa H, F o Cl y n representa un número entero de 1 a 10), etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

- 5 El copolímero de CTFE contiene más preferiblemente una unidad de CTFE y una unidad de copolímero derivada de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en TFE, HFP y PAVE. Además, el copolímero de CTFE aún más preferiblemente contiene sustancialmente solo estas unidades de copolímero. En términos de menor permeabilidad a los combustibles, es preferible que el copolímero de CTFE no contenga un monómero que tenga un enlace CH tal como etileno, fluoruro de vinilideno y fluoruro de vinilo. Comúnmente, un perhalopolímero apenas se
10 adhiere al caucho. De acuerdo con la estructura de la presente invención, sin embargo, la adhesión entre la capa de fluororresina y la capa de caucho es fuerte incluso cuando la capa de fluororresina está hecha de perhalopolímeros.

El copolímero de CTFE tiene la unidad CTFE en una cantidad de 10 a 90% en moles de las unidades monoméricas completas.

- 15 El copolímero de CTFE contiene particularmente una unidad de CTFE, una unidad de TFE y una unidad de monómero (α) derivada de un monómero (α) copolimerizable con las unidades anteriores.

La "unidad de CTFE" y la "unidad de TFE" son una parte derivada de CTFE ($-\text{CFCl}-\text{CF}_2-$) y una parte derivada de TFE ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$), respectivamente, en la estructura molecular del copolímero de CTFE. De manera similar, la "unidad del monómero (α)" es una parte donde se agrega un monómero (α) en la estructura molecular del copolímero basado en CTFE.

- 20 El monómero (α) no está particularmente limitado en tanto y cuando sea un monómero copolimerizable con CTFE y TFE. Sus ejemplos incluyen etileno (Et), fluoruro de vinilideno (VdF), perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE) representado por $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{ORf}^1$ (en la fórmula, Rf^1 representa un grupo perfluoroalquilo de C_1-C_8), un monómero de vinilo representado por $\text{CX}^3\text{X}^4 = \text{CX}^5(\text{CF}_2)_n\text{X}^6$ (en la fórmula, X^3 , X^4 y X^5 son iguales o diferentes entre sí y representan un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, siendo X^6 un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro, y
25 n representa un número entero de 1 a 10), y un derivado de alquil perfluorovinil éter representado por $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^2$ (en la fórmula, Rf^2 representa un grupo perfluoroalquilo de C_1-C_5). Entre éstos, el monómero (α) es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PAVE, el monómero de vinilo y el derivado de alquil perfluorovinil éter. Más preferiblemente, el monómero (α) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PAVE y HFP.

- 30 El derivado de alquil perfluorovinil éter tiene preferiblemente Rf^2 que representa un grupo perfluoroalquilo de C_1-C_3 . Más preferiblemente, el derivado de alquil perfluorovinil éter es $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

La relación entre la unidad de CTFE y la unidad de TFE en el copolímero de CTFE es unidad de CTFE/unidad de TFE = 15-90/85-10 (% en moles). Más preferiblemente, la relación es unidad de CTFE/unidad de TFE = 20-90/80-10 (% en moles). Aún más preferiblemente, la relación es unidad de CTFE/unidad de TFE = 15-25/85-75 (% en moles).

- 35 En el copolímero de CTFE, preferiblemente, la cantidad total de la unidad de CTFE y la unidad de TFE es de 90 a 99,9% en moles y la cantidad de la unidad de monómero (α) es de 0,1 a 10% en moles. Si la cantidad de la unidad de monómero (α) es inferior a 0,1% en moles, la composición de fluoropolímero tiende a tener poca capacidad de conformación, poca resistencia al agrietamiento por tensión medioambiental y poca resistencia al agrietamiento por combustibles. Por el contrario, si la cantidad de la unidad del monómero (α) es superior al 10% en moles, la capa (B) de fluororresina tiende a tener una permeabilidad a los combustibles insuficientemente baja y tiene una resistencia
40 térmica y propiedades mecánicas deficientes.

- El fluoropolímero (b1) es más preferiblemente PCTFE o un copolímero de CTFE-TFE-PAVE. El copolímero CTFE-TFE-PAVE es sustancialmente un copolímero que consiste solo en CTFE, TFE y PAVE. PCTFE y el copolímero CTFE-TFE-PAVE no tienen un átomo de hidrógeno unido directamente a un átomo de carbono que constituya una
45 cadena principal, de modo que la reacción de deshidrofluoración no progresa. Por consiguiente, no puede emplearse un método convencional para mejorar la adhesividad que utilice un enlace insaturado formado en el fluoropolímero por reacción de deshidrofluoración. En la presente invención, la capa (A) de caucho es una capa hecha de una composición de fluoro-caucho para vulcanización que tiene una composición predeterminada. Por lo tanto, la adhesión entre la capa (A) y la capa (B) es fuerte incluso cuando la capa (B) de fluororresina está hecha del
50 copolímero CTFE-TFE-PAVE.

Ejemplos del PAVE incluyen perfluoro(metil vinil éter) (PMVE), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE), perfluoro (propil vinil éter) (PPVE) y perfluoro (butil vinil éter). Entre éstos, el PAVE es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PMVE, PEVE y PPVE.

- La cantidad de la unidad de PAVE es preferiblemente no menor que 0,5% en moles y no mayor que 5% en moles de
55 todas las unidades monoméricas.

Las unidades constituyentes, tales como una unidad de CTFE, se cuantifican mediante análisis de ^{19}F -RMN.

El fluoropolímero (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 terminal de la cadena principal y/o una cadena lateral del polímero.

5 En la presente descripción, "un grupo carbonilo" es un grupo de carbono divalente constituido por un doble enlace carbono-oxígeno y se ejemplifica por un grupo representado por $-C(=O)-$. El grupo funcional reactivo tal como el grupo carbonilo no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen un grupo que contiene un grupo carbonilo como parte de la estructura química, tal como un grupo carbonato, un grupo haluro de ácido carboxílico (grupo halógeno-formilo), un grupo formilo, un grupo carboxilo, un enlace éster ($-C(=O)O-$), un enlace anhídrido de ácido ($-C(=O)OC(=O)-$), un grupo isocianato, un grupo amida, un grupo imida ($-C(=O)-NH-C(=O)-$), un enlace uretano ($-NH-C(=O)O-$), un grupo carbamoilo ($NH_2-C(=O)-$), un grupo carbamoiloxi ($NH_2-C(=O)O-$), un grupo ureido ($NH_2-C(=O)-NH-$), y un grupo oxamoilo ($NH_2-C(=O)-C(=O)-$).

En un grupo tal como un grupo amida, un grupo imida, un enlace uretano, un grupo carbamoilo, un grupo carbamoiloxi, un grupo ureido y un grupo oxamoilo, un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de nitrógeno puede sustituirse por un grupo hidrocarburo tal como un grupo de alquilo.

15 Ejemplos preferibles de grupo funcional reactivo incluyen un grupo amida, grupo carbamoilo, grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, grupo carbonato, un grupo haluro de ácido carboxílico y un enlace anhídrido de ácido, porque pueden introducirse fácilmente y se puede permitir que el fluoropolímero (b1) tenga la resistencia térmica apropiada y una buena adhesividad a una temperatura comparativamente baja. Además, el grupo funcional reactivo es más un grupo amida, un grupo carbamoilo, un grupo hidroxilo, un grupo carbonato, un grupo haluro de ácido carboxílico y un enlace anhídrido de ácido.

Especialmente, es particularmente preferible uno que contenga un grupo carbonato y/o un grupo haluro de ácido carboxílico descrito en el documento WO 99/45044.

25 El fluoropolímero (b1) puede ser un polímero que tenga un grupo funcional reactivo en un terminal de la cadena principal o en una cadena lateral, o un polímero que tenga un grupo funcional reactivo tanto en un terminal de la cadena principal como en una cadena lateral. En el caso en el que el grupo funcional reactivo esté en el terminal de la cadena principal, ambos terminales de la cadena principal pueden tener los grupos funcionales reactivos o solo un terminal puede tener el grupo funcional reactivo. En el caso en el que el grupo funcional reactivo tenga un enlace éter, el grupo funcional reactivo puede estar adicionalmente contenido en la cadena principal.

30 El fluoropolímero (b1) es preferiblemente un polímero que tiene un grupo funcional reactivo en un terminal de la cadena principal, debido a que dicho polímero no deteriora significativamente las propiedades mecánicas y la resistencia química o porque es ventajoso en términos de productividad y costo.

El número de grupos funcionales reactivos se puede determinar apropiadamente de acuerdo con el tipo, la forma, el propósito de la adhesión, la aplicación, la adhesividad requerida de la capa de caucho a laminar y el método para adherir la capa de caucho con una capa adyacente.

35 El número de grupos funcionales reactivos en un terminal de la cadena principal y/o en una cadena lateral es preferiblemente de 3 a 800 por cada 1×10^6 átomos de carbono en la cadena principal. Si el número es menor que 3, la adhesividad puede disminuir. El límite inferior es más preferiblemente 15, aún más preferiblemente 30, y particular y preferiblemente 120. El límite superior del mismo es preferiblemente 200, por ejemplo, en términos de productividad.

40 El número de grupos funcionales reactivos en el terminal se obtiene mediante los siguientes procedimientos. El fluoropolímero (b1) en forma de polvo se forma por compresión a una temperatura de formación que es 50°C más alta que el punto de fusión del fluoropolímero (b1) y a una presión de formación de 5 MPa para dar una lámina de película con un espesor de 0,25 a 0,30 mm. El espectro de absorción infrarrojo de la lámina de película se obtiene utilizando un espectrofotómetro infrarrojo. El espectro de absorción infrarrojo obtenido se compara con el de una película conocida, de modo que se determina la absorción característica del grupo funcional reactivo. El número de grupos funcionales reactivos en el terminal se puede calcular en base a cada espectro diferencial usando la siguiente fórmula:

$$\text{Número de grupos terminales (por cada } 1 \times 10^6 \text{ átomos de carbono)} = (I \times K)/t$$

I: Absorción de la luz

50 K: Factor de corrección

t: Espesor de la película (mm)

La Tabla 1 muestra los factores de corrección de los grupos funcionales reactivos terminales como objetivos.

[Tabla 1]

Grupo terminal	Frecuencia de absorción (cm ⁻¹)	Factor de corrección
-OC(=O)O-R	1817	1426
-COF	1884	405
-COOH	1813, (1795-1792), 1775	455
-COOCH ₃	1795	355
-CONH ₂	3438	408
-CH ₂ OH	3648	2325

Los factores de corrección mostrados en la Tabla 1 se determinan en función del espectro de absorción infrarrojo de un compuesto modelo para determinar el número de grupos terminales para cada 1×10^6 átomos de carbono en la cadena principal.

- 5 Un método para introducir el grupo funcional reactivo en el terminal de la cadena puede ser un método en el que un monómero (β) que contiene un grupo funcional reactivo es copolimerizado e introducido, un método que utiliza como iniciador de polimerización un compuesto que tiene o genera un grupo funcional reactivo, un método que utiliza como agente de transferencia de cadena un compuesto que tiene o genera un grupo funcional reactivo, un método de introducción de un grupo funcional reactivo en un fluoropolímero mediante una reacción con el polímero, y un
- 10 método que utiliza estos métodos en combinación.

El monómero (β) que contiene un grupo funcional reactivo en el caso en el que se introduce un grupo funcional reactivo por copolimerización no está particularmente limitado, en tanto y cuanto sea un monómero copolimerizable con un monómero que será una parte de un polímero que contiene flúor (b1) y tiene el grupo funcional reactivo. Específicamente, se pueden ejemplificar los siguientes monómeros.

- 15 El primer ejemplo del monómero (β) son los ácidos carboxílicos insaturados alifáticos descritos en el documento WO 2005/100420. Los ácidos carboxílicos insaturados contienen preferiblemente al menos un enlace insaturado carbono-carbono polimerizable en la molécula y al menos un grupo carbonilo (-C(=O)-O-) en la molécula.

El ácido carboxílico insaturado alifático puede ser un ácido monocarboxílico insaturado alifático o un ácido policarboxílico insaturado alifático que tiene dos o más grupos carboxilo. Ejemplos de los mismos incluyen ácidos

20 monocarboxílicos alifáticos insaturados de C₃-C₆, tales como ácidos (met)acrílicos y ácido crotónico.

Ejemplos de los ácidos policarboxílicos insaturados alifáticos incluyen ácidos policarboxílicos alifáticos insaturados de C₃-C₆, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido aconítico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico.

- 25 El segundo ejemplo del monómero (β) es un compuesto insaturado representado por la fórmula: CX⁷₂ = CY¹-(Rf⁴)_n-Z¹ (en la fórmula, Z¹ representa el grupo funcional reactivo, siendo X⁷ e Y¹ iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor; Rf⁴ representa un grupo alquileo de C₁-C₄₀, un grupo fluorooxialquileo de C₁-C₄₀, un grupo fluoroalquileo de C₂-C₄₀ que tiene un enlace éter, o un grupo fluorooxialquileo de C₂-C₄₀ que tiene un enlace éter, n representa 0 ó 1).

- 30 La cantidad del monómero (β) que contiene el grupo funcional a introducir por copolimerización es preferiblemente no menor que 0,05% en moles, y más preferiblemente no menor que 0,1% en moles. Si la cantidad es demasiado grande, la reacción de gelificación o vulcanización puede ocurrir fácilmente durante la fusión por calentamiento. Por lo tanto, el límite superior de la cantidad es preferiblemente 5% en moles y más preferiblemente 3% en moles.

El fluoropolímero (b1) puede tener un grupo heterocíclico o un grupo amino en un terminal de la cadena principal o en una cadena lateral del polímero.

- 35 El grupo heterocíclico es un grupo que tiene un heteroátomo (por ej., un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de oxígeno) en un anillo del resto heterocíclico. El anillo puede ser un anillo saturado o un anillo insaturado, y puede ser un monociclo o un anillo condensado. Especialmente, el grupo heterocíclico es preferiblemente un grupo oxazolilo.

- 40 El grupo amino es un grupo funcional monovalente obtenido mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno del grupo amonio, o una amina primaria o secundaria. Específicamente, el grupo amino está representado por una fórmula: -NR⁴R⁵ (en la fórmula, R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente de C₁-C₂₀). Ejemplos específicos del grupo amino incluyen -NH₂, -NH(CH₃), -N(CH₃)₂, -NH(CH₂CH₃), -N(C₂H₅)₂ y -NH(C₆H₅).

El fluoropolímero (b1) se puede obtener mediante un método de polimerización conocido convencionalmente, tal

como polimerización en suspensión, polimerización en disolución, polimerización en emulsión y polimerización en masa. En la polimerización, varias condiciones, tales como la temperatura y la presión, y el iniciador de la polimerización y otros aditivos pueden determinarse de manera apropiada de acuerdo con la composición o la cantidad del fluoropolímero (b1).

- 5 El punto de fusión del fluoropolímero (b1) no está particularmente limitado, y es preferiblemente de 160°C a 270°C.

El punto de fusión del fluoropolímero (b1) se obtiene como una temperatura correspondiente al valor máximo en la curva de calor de fusión medida a un aumento de temperatura de 10°C/min utilizando un dispositivo DSC (producto de Seiko Instruments Inc.). El MFR se obtiene midiendo el peso (g) del polímero que sale de la boquilla con un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm en una unidad de tiempo (10 minutos) bajo una carga de 5 kg a varias temperaturas con el uso de un equipo de medida del índice de fluidez de la masa fundida (producto de TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD.).

- 10

La masa molecular del fluoropolímero (b1) está preferiblemente dentro de un intervalo que permite que los productos moldeados obtenidos tengan buenas propiedades mecánicas y una menor permeabilidad a los combustibles. Por ejemplo, en el caso en el que la velocidad de flujo de la masa fundida (MFR) se establezca como un índice de la masa molecular, la MFR es preferiblemente de 0,5 a 100 g/10 min. a una temperatura opcional dentro de un intervalo de aproximadamente 230°C a 350°C, que es un intervalo de la temperatura de conformación común de los fluoropolímeros.

- 15

La capa (B) de fluororresina en la presente invención puede contener uno de estos fluoropolímeros (b1) o dos o más de estos fluoropolímeros (b1).

- 20 En el caso de que el laminado de la presente invención se use como material para el campo de los combustibles, la capa (B) de fluororresina en el laminado tiene preferiblemente un coeficiente de permeabilidad de combustible de 10 g·mm/m²/día o menos, más preferiblemente de 1,0 g·mm/m²/día o menos, y aún más preferiblemente 0,5 g·mm/m²/día o menos.

- 25 El coeficiente de permeabilidad de los combustibles se obtiene mediante los siguientes procedimientos. A saber, una lámina hecha de una resina para medir se coloca en una copa para medir el coeficiente de permeabilidad de los combustibles que contiene un disolvente mixto de isooctano:tolueno:etanol = 45:45:10 (relación de volumen). El cambio de masa se midió a 60°C. Sobre la base del valor medido, se calcula el coeficiente de permeabilidad del combustible.

- 30 En la presente invención, el fluoropolímero (b1) que tiene un grupo funcional reactivo específico en el terminal mejora la adhesión de la capa (B) de fluororresina con la capa (A) de caucho. Por consiguiente, es posible proporcionar productos moldeados (por ej., un depósito de combustible) que tengan una excelente resistencia y resistencia al impacto.

- 35 En el caso de ser un perhalopolímero, el fluoropolímero (b1) tiene una resistencia química más excelente y una menor permeabilidad a los combustibles. El perhalopolímero es un polímero en el que los átomos de halógeno están unidos a todos los átomos de carbono que constituyen la cadena principal del polímero.

De acuerdo con los propósitos y aplicaciones, la capa (B) de fluororresina puede contener además varias cargas tales como polvo inorgánico, fibras de vidrio, polvo de carbono, fibras de carbono y óxidos metálicos, en la medida en que no dañen su funcionamiento.

- 40 Por ejemplo, con el objetivo de reducir aún más la permeabilidad de los combustibles, la capa (B) de fluororresina puede contener minerales de arcilla en capas de esmectita, tales como montmorillonita, olietere, saponita, nontronita, hectorita, sauconita y estevensita, y/o minerales en capas finas que tienen alta relación de aspecto tales como la mica.

- 45 Con el objetivo de proporcionar conductividad, se puede agregar una carga conductora. La carga conductora no está particularmente limitada, y los ejemplos de la misma incluyen una sustancia elemental conductora fibrosa o en polvo, tales como metales y sustancias de carbono, polvo de compuestos conductores tales como óxido de zinc y polvo provisto de conductividad eléctrica por un tratamiento superficial. En el caso en el que se agregue una carga conductora, la composición de fluoropolímero preferiblemente se funde y se mezcla y se conforma en un pelet de antemano.

- 50 La sustancia elemental conductora en polvo o fibrosa no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen: polvos metálicos de cobre y níquel; fibras metálicas de hierro y acero inoxidable; negro de humo, fibras de carbono y fibrillas de carbono descritas en el documento JP-A 3-174018.

El polvo provisto de conductividad eléctrica mediante un tratamiento superficial es un polvo obtenido al realizar un tratamiento para impartir la conductividad a la superficie de un polvo no conductor tal como perlas de vidrio y óxido de titanio.

El método de impartir la conductividad a la superficie no está particularmente limitado, y puede ser por pulverización de metales, deposición sin electricidad, o similares.

Entre las cargas conductoras, se usa favorablemente el negro de humo porque es ventajoso en términos de eficiencia económica y prevención de la acumulación de carga estática.

- 5 La resistividad volumétrica de la composición de fluoropolímero que contiene una carga conductora es preferiblemente de 1×10^0 a $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Más preferiblemente, el límite inferior es $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ y el límite superior es $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Además de las cargas, se pueden agregar aditivos opcionales tales como estabilizadores térmicos, endurecedores, absorbentes de radiación UV y pigmentos.

- 10 El laminado de la presente invención se produce por laminación de la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina. En el laminado de la presente invención, las capas (A) de caucho pueden laminarse sobre ambas caras de la capa (B) de fluororresina. O alternativamente, las capas (B) de fluororresina pueden laminarse sobre ambas caras de la capa (A) de caucho.

- 15 La laminación de la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina se puede llevar a cabo mediante cualquier método, como un método para laminar la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina, que se han formado por separado, por unión mediante y similares, un método para laminar la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina formando simultáneamente ambas capas, y un método para aplicar la composición de la capa (B) de fluororresina a la capa (A) de caucho.

- 20 En el método de laminación de la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina, que se han formado por separado, mediante unión por presión y similares, pueden emplearse diferentes métodos para formar capas respectivamente para el fluoropolímero y la composición de caucho para vulcanización.

La formación de la capa (A) de caucho puede llevarse a cabo conformando la composición de caucho para la vulcanización en diversas formas, tales como una lámina y un tubo, mediante moldeo por compresión en caliente, moldeo por transferencia, extrusión, inyección, calandrado, recubrimiento, o similares.

- 25 La capa (B) de fluororresina puede formarse mediante moldeo por compresión en caliente, extrusión en masa fundida, inyección, recubrimiento (incluido recubrimiento en polvo), o similares. La conformación puede llevarse a cabo utilizando una máquina de conformación común para fluoropolímeros tales como una máquina de inyección, una máquina de moldeo por soplado, una máquina de extrusión y varias máquinas de recubrimiento. Con una máquina de este tipo, es posible producir laminados que tienen varias formas, tales como una lámina y un tubo.
- 30 Entre estos métodos, la extrusión por fusión es preferible debido a su excelente productividad.

Como se describe más adelante, en el caso de que otra capa de polímero (C) esté laminada en la capa (B) de fluororresina, se puede emplear un método de formación como la extrusión de múltiples capas, el moldeo por soplado de múltiples capas y la inyección de múltiples capas para producir productos moldeados de múltiples capas tales como tubos de múltiples capas, mangueras de múltiples capas y depósitos de múltiples capas.

- 35 Ejemplos del método de laminación de la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina formando simultáneamente ambas capas incluyen un método para realizar la conformación y laminación al mismo tiempo con el uso de la composición de caucho para vulcanización para conformar la capa (A) de caucho y el fluoropolímero (b1) para formar la capa (B) de fluororresina mediante un método como el moldeo por compresión de múltiples capas, el moldeo por transferencia de múltiples capas, la extrusión de múltiples capas, la inyección de múltiples capas o la duplicación. En tal método, se laminan la capa (A) de caucho como un cuerpo conformado no vulcanizado y la capa (B) de fluororresina. Entonces, no se necesita un tratamiento para adherir firmemente la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina y ventajosamente se obtiene una fuerte adhesión en la etapa de vulcanización posterior.

- 40 El laminado de la presente invención puede ser un laminado de la capa de caucho no vulcanizado (A) y la capa (B) de fluororresina. La vulcanización de tal laminado no vulcanizado proporciona una fuerte adhesividad entre capas.

A saber, la presente invención también se refiere a un laminado vulcanizado en el que una capa (A1) de caucho y la capa (B) de fluororresina se adhieren mediante vulcanización que se obtiene vulcanizando el laminado no vulcanizado de la presente invención.

- 45 Se pueden emplear un método y condiciones convencionalmente conocidos para vulcanizar una composición de caucho para vulcanización. Ejemplos de métodos incluyen un método para vulcanizar un laminado no vulcanizado durante un largo período de tiempo y un método en el que un laminado no vulcanizado se somete primero a un tratamiento térmico como pretratamiento durante un tiempo relativamente corto (iniciándose la vulcanización durante el pretratamiento) y a continuación al tratamiento de vulcanización durante un largo período de tiempo. Especialmente, es preferible el método en el que un laminado no vulcanizado se somete primero a un tratamiento
- 50 térmico como pretratamiento durante un tiempo comparativamente corto y a continuación al tratamiento de
- 55

vulcanización durante un largo período de tiempo por los siguientes motivos. A saber, la adhesión entre la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina se obtiene fácilmente en el tratamiento. Además, dado que la vulcanización de la capa (A) de caucho comienza durante el pretratamiento y la forma de la misma se estabiliza, el laminado se puede realizar de varias maneras durante el tratamiento de vulcanización posterior.

5 Las condiciones del tratamiento de vulcanización no están particularmente limitadas, y se pueden emplear condiciones comunes. Preferiblemente, la vulcanización se realiza a una temperatura de 130°C a 260°C durante 10 minutos a 80 horas usando vapor de agua, prensado, horneado, baño de aire, rayos infrarrojos, microondas, vulcanización del revestimiento con plomo y similares. Más preferiblemente, la vulcanización se realiza a una temperatura de 160°C a 230°C durante 20 a 80 horas.

10 Además, las condiciones de calentamiento durante el pretratamiento no están particularmente limitadas. Preferiblemente, el pretratamiento se realiza a una temperatura de 100°C a 170°C durante 30 segundos a 1 hora usando vapor de agua, prensado, horneado, un baño de aire, rayos infrarrojos, microondas, vulcanización del revestimiento con plomo y similares.

15 En el laminado vulcanizado obtenido, la capa de caucho vulcanizado (A) y la capa (B) de fluororresina se adhieren entre sí mediante vulcanización y la adhesión entre capas entre ellas es fuerte.

Los laminados de la presente invención (tanto el laminado no vulcanizado como el laminado vulcanizado) pueden tener cada uno una estructura de dos capas que tiene una capa de caucho (A y A1: de aquí en adelante, representadas por la capa (A) de caucho) y la capa (B) de fluororresina, o una estructura de tres capas que tiene capas de (A)-(B)-(A) o (B)-(A)-(B). Además, puede tener una estructura de múltiples capas que tiene tres o más capas en las que una capa de polímero (C) distinta de la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina están adheridas entre sí.

La capa (C) de polímero puede ser una capa (C1) de caucho distinta de la capa (A) de caucho, una capa (C2) de resina distinta de la capa (B) de fluororresina o una capa de refuerzo de fibra. Además, la capa (A) de caucho y/o la capa (B) de fluororresina se pueden laminar adicionalmente interponiendo la capa (C) de polímero.

25 La capa (C1) de caucho está hecha de un caucho distinto al caucho utilizado en la capa (A) de caucho que se adhiere directamente a la capa (B) de fluororresina, y el caucho puede ser un fluoro-caucho o un caucho libre de flúor. Específicamente, se pueden usar los ejemplos mencionados anteriormente del caucho no vulcanizado (a1).

En la presente memoria, el agente vulcanizante (a5) u otros agentes de mezclado también se pueden agregar a la composición de caucho no vulcanizado para conformar la capa (C1) de caucho.

30 La capa (C2) de resina puede estar hecha de una resina que tenga una excelente resistencia mecánica o una resina que tenga una baja permeabilidad a los combustibles y al gas (de aquí en adelante, también denominadas resinas de baja permeabilidad). Ejemplos específicos de la resina que tiene excelente resistencia mecánica incluyen fluororresinas (distintas de la fluororresina (B)), resinas de poliamida, resinas de poliolefina, resinas de cloruro de vinilo, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas de poliaramida, resinas de poliimida, resinas de poliamidaimida, resinas de poli(óxido de fenileno), resinas de poliacetal, resinas de policarbonato, resinas acrílicas, resinas de estireno, resinas de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), resinas de celulosa, resinas de polieterecetona (PEEK), resinas de polisulfona, resinas de poliétersulfona (PES) y resinas de poliéterimida. Ejemplos específicos de la resina que tiene baja permeabilidad a los combustibles y al gas incluyen resinas que contienen copolímeros de etileno/alcohol vinílico, resinas de poli(sulfuro de fenileno), resinas de poli(naftalato de butileno), resinas de poli(tereftalato de butileno) y polifaltamida (PPA). Entre éstas, las resinas de poliamida son preferibles debido a su buena conformabilidad y adhesividad. En el caso en el que se someta un laminado a un tratamiento de vulcanización, el punto de fusión de la resina es preferiblemente más alto que la temperatura del tratamiento térmico.

A continuación, se describe la estructura de capas del laminado de la presente invención.

45 (1) Estructura de dos capas que incluye la capa (A) de caucho-capas (B) de fluororresina.

Esta estructura es una estructura básica. Como se describió anteriormente, la adhesión entre capas (capa de fluororresina-capas de caucho) en dicha estructura es insuficiente. Por lo tanto, las etapas adicionales, tales como un tratamiento superficial en el lado de la resina, la aplicación adicional de un adhesivo entre las capas y la fijación enrollando una película en forma de cinta se han empleado de manera convencional, y esto ha complicado los procedimientos. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la adhesión por vulcanización proporciona una adhesión químicamente fuerte.

(2) Estructura de tres capas, incluida la capa de caucho-capas (B) de fluororresina-capas de caucho

Esta estructura puede tener capas de (A)-(B)-(A) o (A)-(B)-(C1). En el caso de que sea necesaria la capacidad de sellado, las capas de caucho están dispuestas preferiblemente sobre ambos lados de la capa (B) de fluororresina, por ejemplo, en una parte de empalme de una tubería de combustible o similar para mantener la capacidad de

sellado. Las capas de caucho de las capas externa e interna pueden ser iguales o diferentes entre sí.

A una tubería de combustible se le dota de mayor resistencia química y menor permeabilidad a los combustibles al emplear la estructura (A)-(B)-(C1) en la que la capa (A) de caucho es una capa de caucho libre de flúor, la capa (C1) de caucho es una capa de fluoro-caucho, y la capa (C1) de fluoro-caucho es una capa interna de la tubería.

- 5 (3) Estructura de tres capas, incluida la capa de resina-capa (A) de caucho-capa de resina

Esta estructura puede tener capas de (B)-(A)-(B) o (B)-(A)-(C2). Las capas de resina de las capas externa e interna pueden ser iguales o diferentes entre sí.

- 10 Las capas de resina dispuestas sobre ambos lados estabilizan la forma. Además, dicha estructura es favorable en el caso en el que la resistencia química sea importante. Además, en el caso en el que se requieran diferentes propiedades mecánicas en los lados respectivos, la estructura puede tener capas de (B)-(A)-(C2).

(4) Estructura de tres capas que incluye capa (C2) de resina-capa (B) de fluororresina-capa (A) de caucho.

(5) Estructura de tres capas que incluye capa (B) de fluororresina-capa (A) de caucho-capa (C1) de caucho.

(6) Estructura de cuatro o más capas

- 15 Sobre las estructuras de tres capas de (2) a (5), una capa de goma opcional (A) o (C1), una capa (B) o (C2) de resina puede laminarse de acuerdo con el propósito de la misma. Además, se puede laminar una capa de una lámina metálica y similares y se puede interponer una capa adhesiva entre las capas, excepto para la parte de la capa (A) de caucho-capa (B) de fluororresina.

Además, una capa de polímero (C) puede laminarse adicionalmente para permitir que un laminado sea un revestimiento.

- 20 Aquí, el grosor, la forma y similares de cada capa pueden determinarse de manera apropiada de acuerdo con el propósito y los patrones de uso.

El laminado de la presente invención, especialmente un laminado vulcanizado, tiene una permeabilidad a los combustibles suficientemente baja y tiene una excelente resistencia térmica, resistencia a los aceites, resistencia a los combustibles, resistencia LLC y resistencia al vapor de agua. Adicionalmente, dicho laminado puede soportar aplicaciones en condiciones severas para ser aplicable en varios usos.

- 25 Por ejemplo, el laminado de la presente invención se usa favorablemente para juntas, fuelles, diafragmas, mangueras, tubos y cables eléctricos de juntas y empaquetaduras de tipo sin contacto y de contacto (empaquetaduras autosellantes, anillo de pistón, empaquetadura de anillo partido, cierre mecánico, sellado de aceite, etc.) que se requiere que tengan resistencia térmica, resistencia a los aceites, resistencia a los combustibles, resistencia a LLC y resistencia al vapor de agua. Se utilizan para el cuerpo del motor, el sistema principal de accionamiento del motor, el sistema de engranajes de las válvulas, el sistema de lubricación/refrigeración, el sistema de combustible y el sistema de admisión/escape; el sistema de transmisión del sistema de engranajes de conducción; el sistema de dirección del chasis; sistema de frenado; piezas eléctricas estándar, piezas eléctricas de control, y piezas eléctricas accesorias para automóviles.

- 35 Específicamente, el laminado de la presente invención se puede usar para las siguientes aplicaciones.

En el motor básico, juntas tales como juntas de culata, juntas de cubierta de culata, empaquetadura del cárter de aceite y juntas generales; sellos tales como juntas tóricas, empaquetaduras y juntas de la correa de distribución; mangueras tales como mangueras de control; cojines de caucho para el soporte del motor y materiales de cierre para válvulas de alta presión en sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

- 40 Juntas del eje como la junta del cigüeñal y la junta del árbol de levas en el sistema de conducción principal.

Juntas de vástagos de válvulas de válvulas del motor en el sistema de tren de válvulas.

Mangueras del refrigerante de aceite del motor, mangueras de retorno de aceite y juntas de sellado de los refrigerantes de aceite del motor; mangueras de agua alrededor de los radiadores; mangueras de aceite de bomba de vacío de las bombas de vacío, en el sistema de lubricación/refrigeración.

- 45 Retenes de aceite, diafragmas y válvulas de las bombas de combustible; mangueras de combustible tales como mangueras de llenado (cuello), mangueras de suministro de combustible, mangueras de retorno de combustible y mangueras de vapor (evaporador); mangueras en el depósito, juntas de llenado, empaquetadura del depósito, montaje de la bomba de combustible en el depósito de los depósitos de combustible; tubos y juntas tóricas conectoras de los tubos de la línea de combustible; anillos amortiguadores del inyector, anillos selladores del inyector, juntas tóricas del inyector, diafragmas del regulador de presión y válvulas de retención de los inyectores de combustible; válvulas de aguja, pistones de la bomba de aceleración, juntas de bridas, mangueras de control de
- 50

carburadores; y láminas de válvulas y diafragmas de control combinado de aire (CAC), en el sistema de combustible.

5 Empaquetadura del colector de admisión y empaquetadura del colector de escape de los colectores; diafragmas, mangueras de control y mangueras de control de emisiones de EGR (recirculación de gases de escape); diafragmas de BPT; láminas de válvulas anti-combustión retardada de las válvulas AB; empaquetadura del eje de válvula reguladora de válvulas reguladoras; mangueras (de suministro) de aceite turbo, mangueras de aceite turbo (retorno), mangueras de aire turbo, mangueras de inter-refrigeración, y juntas del eje de la turbina de turbo-cargadores, en el sistema de admisión/escape.

10 Juntas de cojinetes, juntas de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras, mangueras tor-con relacionadas con el sistema de transmisión; mangueras de aceite de misión, mangueras ATF, juntas tóricas y empaquetadura de AT en el sistema de transmisión.

Mangueras de aceite de dirección asistida en el sistema de dirección.

Válvulas de ventilación, válvulas de vacío y diafragma de aspiradoras industriales, copas de pistón (copas de goma) de cilindros maestros, juntas de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras, mangueras de líquido de frenos, juntas de calibrador y manguitos, en el sistema de frenos.

15 Cuerpos de aislamiento y fundas de cables eléctricos (arneses) y tubos de partes exteriores de arneses, de componentes eléctricos básicos.

Materiales de recubrimiento para diversos cables de sensores en los componentes eléctricos de control.

Juntas tóricas, empaquetaduras y mangueras del refrigerador de los acondicionadores de aire de los automóviles, escobillas del equipamiento exterior, como los componentes eléctricos de equipamiento.

20 Aplicaciones adecuadas, además de las aplicaciones en automoción, incluyen: empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, otros materiales de sellado, diafragmas, válvulas para lograr resistencia al aceite, resistencia química, resistencia térmica, resistencia al vapor de agua o resistencia a la intemperie en sistemas de transporte tales como buques marinos y aeronaves; empaquetaduras similares, juntas tóricas, materiales de sellado, diafragmas, válvulas, mangueras, rollos, tubos, recubrimientos resistentes a productos químicos y revestimientos en plantas químicas; 25 empaquetaduras similares, juntas tóricas, mangueras, materiales de sellado, correas, diafragmas, válvulas, rodillos y tubos similares en el equipamiento de plantas de alimentos y en el equipamiento de alimentos (incluidos los artículos para el hogar); empaquetaduras similares, juntas tóricas, mangueras, materiales de sellado, diafragmas, válvulas y tubos en equipamientos de plantas nucleares; empaquetaduras similares, juntas tóricas, mangueras, materiales de sellado, diafragmas, válvulas, rollos, tubos, revestimientos, mandriles, cables eléctricos, juntas flexibles, correas, 30 placas de caucho, cintas de sellado contra la intemperie, cuchillas de rodillos en copadoras de PPC, en productos industriales comunes. Por ejemplo, los materiales de goma de respaldo de un diafragma de PTFE se han problemáticamente desgastado o rasgado durante el uso debido a su mal deslizamiento. Sin embargo, el laminado de la presente invención puede resolver tal problema y se utiliza favorablemente.

35 En el uso como materiales de sellado de caucho para alimentos, los materiales de sellado de caucho convencionales tienen problemáticamente propiedades aromatizantes y las virutas de caucho se pueden mezclar con los alimentos. Sin embargo, el laminado de la presente invención puede resolver tales problemas y se usa favorablemente. Un material de caucho puede haberse hinchado de manera problemática cuando se usa como material de sellado para tuberías que usan un disolvente para materiales de sellado de caucho para aplicaciones médicas y químicas. Sin embargo, el uso del laminado de la presente invención en el que el caucho está recubierto con la resina puede 40 resolver este problema. En el campo industrial común, el laminado de la presente invención se usa favorablemente en rodillos de goma, juntas tóricas, empaquetaduras, materiales de sellado y similares, con el objetivo de mejorar la resistencia, el deslizamiento, la resistencia química y la permeabilidad del material de caucho. Especialmente, el laminado de la presente invención se usa favorablemente en la empaquetadura de una batería de ion litio ya que puede mantener la resistencia química y la propiedad de sellado al mismo tiempo. Adicionalmente, el laminado de la 45 presente invención se usa favorablemente en aplicaciones que requieren la propiedad de deslizamiento por baja fricción.

Las tuberías de combustibles hechas del laminado de la presente invención pueden producirse por un método común y el método no está particularmente limitado. Los tubos de combustible en la presente invención incluyen un tubo corrugado.

50 Entre éstos, un tubo de combustible hecho del laminado anterior es preferible en términos de resistencia térmica y baja permeabilidad de los combustibles.

Ejemplos

La presente invención se describe ahora con referencia a los Ejemplos, pero no se limita solo a estos Ejemplos.

A continuación, se describen una fluororresina utilizada en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos y los métodos

de evaluación de la misma.

(1) Composición del polímero.

La composición se midió mediante análisis de ^{19}F -RMN.

(2) Punto de fusión

- 5 El punto de fusión se obtuvo como una temperatura correspondiente al valor máximo de los picos de fusión medidos mediante un dispositivo SEIKO DSC (producto de Seiko Instruments Inc.) cuando la temperatura se incrementó a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(3) MFR (índice de fluidez de la masa fundida)

- 10 El MFR se obtuvo midiendo el peso (g) del polímero que sale por la boquilla que tiene un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm por unidad de tiempo (10 minutos) bajo una carga de 5 kg a varias temperaturas con el uso de un equipo para medir el índice de fluidez de la masa fundida (producto de TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD.).

(4) Medida del coeficiente de permeabilidad de los combustibles de monocapa

- 15 Cada uno de los pelets de resina se colocó en un troquel que tenía un diámetro de 120 mm y se colocó en una máquina de prensado calentada a 300°C . Los pelets se fundieron y prensaron respectivamente a una presión de aproximadamente 2,9 Mpa para dar láminas con un espesor de 0,15 mm. Cada una de las láminas se colocó en una copa (40 mm de diámetro interno, 20 mm de altura) de SUS 316 para la medición del coeficiente de permeabilidad de los combustibles y que contenía 18 mL de CE 10 (combustible que contiene una mezcla de isooctano:tolueno = 50:50 (relación de volumen) fortificado con un 10% en volumen de etanol). El cambio de masa se midió a 60°C durante 1000 horas. Sobre la base del tiempo del cambio de masa medido y el área de superficie y el espesor de la
- 20 lámina en una parte húmeda, se calculó el coeficiente de permeabilidad del combustible ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$).

La Tabla 2 muestra las fluororresinas usadas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos.

[Tabla 2]

	Fluoropolímero	Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)	MFR (g/10 min) (temperatura de medida)	Permeabilidad al combustible ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{día}$)	Espesor de la lámina de fluororresina (μm)
Fluororresina (1)	Copolímero CTFE/TFE/PPVE 21,3/76,3/2,4 (% mol)	246	29,2 (297°C)	0,4	120
Fluororresina (2)	ETFE (producto de Daikin Industries Ltd., Neoflon EP-7000)	253	20,0 (297°C)	2,5	120
Fluororresina (3)	ETFE (producto de Daikin Industries Ltd., Neoflon EP-543)	258	6,0 (297°C)	2,5	100
Fluororresina (4)	EFEP (producto de Daikin Industries Ltd., Neoflon RP-5000)	195	25,0 (265°C)	6,5	1000
Fluororresina (5)	FEP (producto de Daikin Industries Ltd., Neoflon NP-102)	260	27,0 (297°C)	0,4	100
Fluororresina (6)	PCTFE (producto de Daikin Industries Ltd., Neoflon M-300)	210	-	4,7	100

(Composición de caucho para vulcanización A a O y a a h)

5 Los materiales mostrados en las Tablas 3 y 4 se combinaron por separado utilizando un mezclador de rodillos abierto de 20,32 cm (8 pulgadas) para dar las composiciones de caucho A a O y a a h en una forma de lámina con un espesor de aproximadamente 3 mm. Los valores numéricos en las Tablas 3 y 4 se expresan cada uno en unidades de "partes por masa".

10 El tiempo óptimo de vulcanización (T_{90}) se determinó midiendo un valor máximo del par de torsión (M_H) y un valor mínimo del par de torsión (M_L) a 160°C usando un equipo tipo II para medir el curado de elastómeros (modelo: curelastometer JSR, producto de JSR Trading Co., Ltd.) para cada una de las composiciones de caucho para vulcanización A a O. La Tabla 5 muestra las medidas. En la presente memoria, T_{90} se calcula utilizando una fórmula $\{(M_H) - (M_L)\} \times 0,9 + M_L$ y M_H y M_L se miden de acuerdo con JIS K 6300-2.

[Tabla 3]

Agente de mezclado	Materiales	Fabricante	Composición de caucho para vulcanización														
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Polímero base	NIPOL Dnt01	Zeon Corporation	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ácido esteárico	Ácido esteárico 50S	New Japan Chemical Co., Ltd.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
MgO	Kyowa Mag nº 150	Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
ZnO	Óxido de zinc nº 2	Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naftoato de DBU	DA-500	Daiso Co., Ltd.	1,0	3,1	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	1,0	-	-	-
DBU cloruro de bencilo	DBU-B	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	2,1	-	-	-	1,5	2,1	2,1	2,1	2,1	-	2,1	-	2,1	-	-
Ortoftalato de DBU	SA-810	SAN-APRO LIMITED	-	-	2,1	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
Fenóxido de DBU	SA-1	SAN-APRO LIMITED	-	-	-	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Formiato de DBU	SA-603	SAN-APRO LIMITED	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	1,5
Octoato de DBU	SA-102	SAN-APRO LIMITED	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DBU	DBU	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-
Negro humo	SEAST S	TOKAI CARBON Co., Ltd.	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Sílica	Carplex 1120	DSL Japan Co., Ltd.	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	-	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

Agente de	Materiales	Fabricante	Composición de caucho para vulcanización													
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sílica	Nipsil VN3	TOSOH SILICA CORPORATION	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Plastificante	TP-95	ROHM and HAAS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	Polvo de azufre	Hosoi Chemical Industry Co., Ltd.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agente vulcanizante	VULNOC R	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Acelerante de la vulcanización tipo tiazol	NOCCELER MSA-G	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sal metálica de tiazol	NOCCELER MZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamato de metal	NOCCELER PZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sal metálica de tiazol	NOCCELER EZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamato de metal	NOCCELER BZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[Tabla 4]

Agente de mezclado	Materiales	Fabricante	Composición de caucho para vulcanización							
			a	b	c	d	e	f	g	h
Polímero base	NIPOL DN101	Zeon Corporation	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ácido esteárico	Ácido esteárico 50S	New Japan Chemical Co., Ltd.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
MgO	Kyowa Mag nº 150	Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	-	10,0	-
ZnO	Óxido de zinc nº 2	Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.	-	-	-	-	-	5,0	-	5,0
Naftoato de DBU	DA-500	Daiso Co., Ltd.	1,0	-	-	-	-	1,0	1,0	-
DBU cloruro de bencilo	DBU-B	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	-	1,0	-	-	-	2,1	1,9	2,0
Ortoftalato de DBU	SA-810	SAN-APRO LIMITED	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Fenóxido de DBU	SA-1	SAN-APRO LIMITED	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Formiato de DBU	SA-603	SAN-APRO LIMITED	-	-	-	-	-	-	-	-
Octoato de DBU	SA-102	SAN-APRO LIMITED	-	-	-	-	1,0	-	-	-
DBU	DBU	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	-	-	-	-	-	-	-	-
Negro de humo	SEAST S	TOKAI CARBON Co., Ltd.	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Sílica	Carplex 1120	DSL Japan Co., Ltd.	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	-	20,0
Sílica	Nipsil VN3	TOSOH SILICA CORPORATION	-	-	-	-	-	-	-	-
Plastificante	TP-95	ROHM and HAAS	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Azufre	Polvo de azufre	Hosoi Chemical Industry Co., Ltd.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Agente vulcanizante	VULNOC R	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-	-
Accelerante de la vulcanización tipo tiazol	NOCCELER MSA-G	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sal metálica de tiazol	NOCCELER MZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Carbamato de metal	NOCCELER PZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-	-

Agente de mezclado	Materiales	Fabricante	Composición de caucho para vulcanización						
Sal metálica de tiazol	NOCCELER EZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-
Carbamato de metal	NOCCELER BZ	OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.	-	-	-	-	-	-	-

[Tabla 5]

	Composición de caucho para vulcanización														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
M _L (N)	1,4	1,8	2,0	2,0	2,0	1,2	1,5	1,5	2,0	1,0	2,0	1,5	2,9	2,3	2,9
M _H (N)	16,7	16,2	15,7	13,7	16,7	16,7	12,7	16,2	16,7	16,7	14,7	13,7	20,6	18,4	21,1
T ₉₀ (min)	15,0	17,0	12,0	12,0	10,5	13,0	13,0	14,0	12,0	13,0	14,0	13,0	9,0	14,0	10,0

La medición de T₉₀ aclaró que la composición de caucho E para vulcanización que contenía DBU-B y la composición de caucho O para vulcanización que contenía formiato de DBU tuvieron un T₉₀ corto, aunque el contenido de DBU-B y el contenido de formiato de DBU eran pequeños. Tuvieron unas propiedades de vulcanización especialmente excelentes.

(Ejemplos 1 a 16 y ejemplos comparativos 1 a 12)

Una lámina (de aproximadamente 3 mm de espesor) de una composición de caucho para vulcanización mostrada en la Tabla 3 ó 4 y una lámina de fluororresina con un espesor mostrado en la Tabla 2 se apilaron con una película de fluororresina (10 µm de espesor, producto de Daikin Industries, Ltd., nombre comercial: película pulida Polyflon PTFE M731) que tenía una anchura de aproximadamente 10 a 15 mm interpuesta entre ellas en una parte final. La pila se insertó en un troquel que contenía un espaciador metálico para hacer una lámina con un espesor de 2 mm, y se prensó a 160°C durante 45 minutos para dar un laminado en forma de lámina. El laminado obtenido se cortó en tres conjuntos de probetas en tiras (10 mm de ancho x 40 mm de longitud) cada uno con un agarre que es una parte donde se pela la lámina de fluororresina. La fuerza de adhesión de las probetas se midió realizando un ensayo de pelado a una velocidad de tracción de 50 mm/min a 25°C utilizando una máquina universal Autograph (producto de Shimadzu Corporation, AGS-J 5 kN) de acuerdo con el método descrito en JIS-K-6256 (ensayo de adhesión del caucho reticulado). El valor promedio de los datos obtenidos (N = 3) se calculó y determinó como la fuerza de adhesión. Además, el desprendimiento se observó y evaluó en base a los siguientes criterios. La tabla 6 muestra los resultados.

(Evaluación de la adhesión)

Buena: la corrupción del material de la capa de caucho o de la fluororresina se produjo en la interfase del laminado para no permitir el desprendimiento.

Mala: el desprendimiento se produjo con relativa facilidad en la interfase del laminado.

[Tabla 6]

	Capa de caucho	Capa de fluororresina	Fuerza de adhesión (N/cm)	Evaluación sobre la adhesión
Ejemplo 1	A	(1)	24	Buena
Ejemplo 2	B	(1)	21	Buena
Ejemplo 3	C	(1)	24	Buena
Ejemplo 4	D	(1)	22	Buena
Ejemplo 5	E	(1)	21	Buena
Ejemplo 6	F	(1)	22	Buena
Ejemplo 7	G	(1)	22	Buena
Ejemplo 8	H	(1)	26	Buena
Ejemplo 9	I	(1)	28	Buena
Ejemplo 10	J	(1)	23	Buena
Ejemplo 11	K	(1)	23	Buena
Ejemplo 12	L	(1)	25	Buena

	Capa de caucho	Capa de fluororresina	Fuerza de adhesión (N/cm)	Evaluación sobre la adhesión
Ejemplo 13	M	(1)	25	Buena
Ejemplo 14	E	(6)	25	Buena
Ejemplo 15	N	(1)	24	Buena
Ejemplo 16	O	(1)	23	Buena
Ejemplo comparativo 1	a	(1)	1 ó menos	Mala
Ejemplo comparativo 2	b	(1)	16	Mala
Ejemplo comparativo 3	c	(1)	5	Mala
Ejemplo comparativo 4	d	(1)	5	Mala
Ejemplo comparativo 5	e	(1)	1 ó menos	Mala
Ejemplo comparativo 6	f	(1)	1 ó menos	Mala
Ejemplo comparativo 7	g	(1)	14	Mala
Ejemplo comparativo 8	A	(2)	1 ó menos	Mala
Ejemplo comparativo 9	A	(3)	1 ó menos	Mala
Ejemplo comparativo 10	A	(4)	1 ó menos	Mala
Ejemplo comparativo 11	A	(5)	1 ó menos	Mala
Ejemplo comparativo 12	h	(1)	1 ó menos	Mala

(Ejemplo 17)

La composición de caucho para vulcanización y la fluororresina se extruyeron continuamente usando una máquina de extrusión. En la presente memoria, el material de la capa interna era la composición de caucho A para vulcanización, el material de la capa media era la fluororresina (1), y el material de la capa externa era la composición de caucho A para vulcanización. Se usó un mandril DAITEPIC (producto de Mitsubishi Cable Industries, Ltd.) con un diámetro de 24,4 mm, como material del núcleo que pasó mucho tiempo con los materiales a través de la línea de conformación. El producto moldeado obtenido por extrusión de la composición de caucho A para vulcanización y la fluororresina (1) se vulcanizó con vapor de agua en un autoclave de vulcanización para dar una manguera de combustible que tenía la estructura de tres capas anterior. Además, CE10 se incluyó en la manguera de combustible y el coeficiente de permeación se determinó en función del cambio de masa a 60°C. El coeficiente fue 4,0 g/m²·día.

Las condiciones de extrusión y de vulcanización con vapor de agua se enumeran a continuación.

1) Ajuste de la extrusora para el NBR de la capa interna y el NBR de la capa externa

Temperatura del husillo: 60°C

Cilindro 1: 70°C

Cilindro 2: 70°C

Cabeza: 80°C

Espesor del producto moldeado: 2,4 mm (tanto la capa interna como la capa externa).

2) Ajuste de la extrusora para la fluororresina de la capa media

Cilindro 1: 260°C

Cilindro 2: 265°C

Cilindro 3: 270°C

Abrazadera de la carcasa: 270°C

Cuello: 270°C

Matriz: 270°C

Cabeza: 270°C

Espesor del producto moldeado: 0,15 mm.

3) Condiciones para la vulcanización con vapor de agua del producto moldeado: 160°C x 60 minutos.

5 **Aplicabilidad industrial**

10 El laminado de la presente invención, especialmente el laminado vulcanizado, se usa favorablemente para sellos, fuelles, diafragmas, mangueras, tubos y cables eléctricos de juntas y empaquetaduras de tipo sin contacto y de contacto (empaquetadura de cierre automático, anillo de pistón, empaquetadura de anillo partido, cierre mecánico, cierre de aceite, etc.) que deben tener resistencia térmica, resistencia al aceite, resistencia a los combustibles, resistencia LLC y resistencia al vapor de agua. Se utilizan para el cuerpo del motor, el sistema principal de accionamiento del motor, el sistema de engranajes de las válvulas, el sistema de lubricación/refrigeración, el sistema de combustible y el sistema de admisión/escape; el sistema de transmisión del sistema de conducción; el sistema de dirección del chasis; el sistema de frenado; piezas eléctricas estándar, piezas eléctricas de control, y piezas eléctricas accesorias para automóviles.

15

REIVINDICACIONES

1. Un laminado que comprende
(i) Una capa (A) de caucho hecha de una composición de caucho para vulcanización que contiene
- un caucho no vulcanizado (a1);
5 - más que 1,0 parte en masa a 5,0 partes en masa, por 100 partes en masa de (a1), de al menos un compuesto (a2) seleccionado de sal de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, sal de 1,5-diazabicyclo(4.3.0)-non-5-eno, 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, y 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)-non-5-eno;
- Óxido de magnesio (a3); y
- Sílice (a4); y
10 (ii) Sobre la capa (A) de caucho, una capa (B) de fluororresina hecha de una composición de fluoropolímero que contiene un fluoropolímero (b1) que es al menos uno de un copolímero de clorotrifluoroetileno (CTFE) que contiene 10-90% en moles de unidades enteras de monómero de unidades derivadas de CTFE, y poli(CTFE).
2. El laminado según la reivindicación 1, en el que la composición de caucho para vulcanización contiene además al menos un agente de vulcanización (a5) seleccionado de un agente de vulcanización tipo azufre y un
15 agente de vulcanización tipo peróxido.
3. El laminado según la reivindicación 1 ó 2, en el que la composición de caucho para vulcanización contiene además al menos una sal metálica (a6) seleccionada de un carbamato metálico y una sal metálica de tiazol.
4. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el caucho no vulcanizado (a1) es un caucho libre de flúor.
- 20 5. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el caucho no vulcanizado (a1) es caucho de acrilonitrilo-butadieno.
6. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el compuesto (a2) es al menos un compuesto seleccionado de 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, cloruro de 1,8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)-7-undeceno, naftoato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, fenóxido de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno,
25 ortoftalato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, y formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno.
7. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el fluoropolímero (b1) es un copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter).
8. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la capa (A) de caucho está laminada en ambas caras de la capa (B) de fluororresina.
- 30 9. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la capa (B) de fluororresina está laminada en ambas caras de la capa (A) de caucho.
10. El laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además una capa (C) de polímero distinta de la capa (A) de caucho y la capa (B) de fluororresina, sobre la capa (A) de caucho o la capa (B) de fluororresina.
- 35 11. Un laminado obtenido por vulcanización del laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que una capa (A1) de caucho y la capa (B) de fluororresina se adhieren por vulcanización.