

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 226**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30	(2006.01)	B32B 27/26	(2006.01)
B32B 25/08	(2006.01)	B32B 27/32	(2006.01)
B32B 7/04	(2009.01)	B32B 1/08	(2006.01)
B32B 25/00	(2006.01)	C08K 5/00	(2006.01)
B32B 25/04	(2006.01)		
B32B 25/14	(2006.01)		
B32B 25/16	(2006.01)		
B32B 27/00	(2006.01)		
B32B 27/06	(2006.01)		
B32B 27/18	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2011 PCT/JP2011/077821**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12081413**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2011 E 11849573 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2653308**

54 Título: **Laminado**

30 Prioridad:

15.12.2010 JP 2010279423

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

08.08.2019

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;
KUWAJIMA, YUUKI;
ONO, TSUYOSHI y
INABA, TAKESHI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 722 226 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 Técnica anterior

Convencionalmente, al aumentar la conciencia ambiental, la industria del automóvil ha comenzado a usar combustibles con alcohol. Esto resulta en una mayor diversidad de combustibles y mayores necesidades de materiales con buena resistencia química. Además, dado que estos combustibles se usan a veces a temperaturas más altas que los combustibles convencionales, se demandan materiales con resistencia térmica y química.

10 En cuando a las mangueras para la transferencia de combustible, se requiere una excelente flexibilidad desde el punto de vista de una buena absorción de vibraciones. Para cumplir con estas características requeridas, se han propuesto laminados que tienen una capa de fluororresina y una capa de caucho. No obstante, la capa de fluororresina y la capa de caucho no se adhieren fácilmente entre sí.

15 Como procedimiento para mejorar la adhesión interfacial entre una capa de fluororresina y una capa de caucho, se conoce el uso de caucho epoxidizado o de un material mezclado que contiene caucho epoxidizado y otro caucho en una capa de caucho (Literatura de patente 1).

20 Además, otro procedimiento conocido para la adhesión directa de un caucho a una fluororresina es usar una fluororresina termoplástica que tenga un grupo funcional reactivo (por ejemplo, un grupo carbonilo) y añadir un compuesto polifuncional tal como el isocianurato de trialilo a al menos una de las capas de fluororresina termoplástica y caucho (Literatura de patente 2).

25 También se conoce 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 (por ejemplo, NBR) mezclado con un agente vulcanizante de azufre, al menos uno de un carbamato metálico y una sal metálica de tiazol, y óxido de magnesio, junto con una sal de DBU y similares (Literatura de patente 3).

También se conoce que la adhesividad de un compuesto polimerizable a una capa de fluoropolímero se potencia usando un fluoropolímero que contenga esencialmente una unidad de fluoruro de vinilideno y mezclando una composición deshidrofluorante con el elastómero polimerizable (Literatura de patente 4).

30 También se conoce que un fluoropolímero que contiene un copolímero derivado de unidades de copolímero que contengan hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno y etileno se puede unir con un elastómero polimerizable mezclando una composición deshidrofluorante con el elastómero polimerizable (Literatura de patente 5).

Lista de citas

Literatura de patentes

Literatura de patente 1 JP H7-266501 A

35 Literatura de patente 2 JP 2005-22403 A

Literatura de patente 3 JP 2007-261079 A

Literatura de patente 4 JP 2001-526972 T

Literatura de patente 5 JP 2001-527104 T

40 El documento WO2009020182A1 divulga un laminado preparado a partir de una capa de resina termoplástica preparada a partir de una mezcla de una fluororresina y un caucho fluorado reticulado, y una capa de elastómero formada a partir de una composición de elastómero, posiblemente un caucho de acrilonitrilo-butadieno.

Sumario de la invención

Problemas que debe resolver la invención

45 El copolímero de fluoruro de vinilideno (THV) y el fluoropolímero que contiene esencialmente fluoruro de vinilideno son poco resistentes a las bases o aminas. Por lo tanto, las técnicas divulgadas en la Literatura de patentes 3 y 4 tienen dificultades para proporcionar un laminado con excelente resistencia química.

En el caso del procedimiento divulgado en la Literatura de patente 5, solo se pueden usar fluororresinas de bajo punto

de fusión, y no se logra la adhesión de una fluororresina que tenga buena resistencia térmica a un caucho. El procedimiento por lo tanto todavía tiene margen de mejora.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un laminado con excelente resistencia química y en el que una capa de caucho y una capa de fluororresina con excelente resistencia térmica estén firmemente adheridas entre sí sin usar un adhesivo ni realizar un tratamiento de superficie en la capa de caucho y la capa de fluororresina.

Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores notaron que un laminado que contiene un caucho y un fluoropolímero (ETFE) que tiene una unidad polimérica derivada de etileno y una unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno como fluororresina tenía una resistencia química mejorada. Además, descubrieron que el ETFE con un alto punto de fusión está firmemente adherido a un caucho, si el ETFE contiene una unidad polimérica derivada del tetrafluoroetileno en una proporción específica. Por lo tanto, los presentes inventores completaron la presente invención.

A saber, la presente invención se refiere a un laminado que incluye una capa de caucho (A) y una capa de fluororresina (B) sobre la capa de caucho (A), en la que la capa de caucho (A) es una capa formada por una composición de caucho para vulcanización, la composición de caucho para vulcanización contiene un caucho no vulcanizado (a1); al menos un compuesto (a2) seleccionado del grupo que consiste en sales de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, sales 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), la cantidad del compuesto (a2) es más de 1,0 parte en masa y no más de 5,0 partes en masa por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1), la capa de fluororresina (B) es una capa formada por una composición de fluoropolímero, la composición de fluoropolímero contiene un fluoropolímero (b1) que tiene una unidad polimérica derivada de etileno y una unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno, y el fluoropolímero (b1) contiene un 60% en moles o más de la unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno y tiene un punto de fusión de 200°C o superior.

La composición de caucho para vulcanización preferentemente contiene además al menos un agente vulcanizante (a5) seleccionado del grupo que consiste en agentes vulcanizantes de azufre y agentes vulcanizantes de peróxido.

La composición de caucho para vulcanización preferentemente contiene además al menos una sal metálica (a6) seleccionada del grupo que consiste en carbamatos metálicos y sales metálicas de tiazol.

El caucho no vulcanizado (a1) es preferentemente un caucho libre de flúor.

El caucho no vulcanizado (a1) es preferentemente caucho de acrilonitrilo-butadieno.

El compuesto (a2) es preferentemente 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)undec-7-eno, 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 fluoropolímero (b1) es preferentemente un copolímero que contiene una unidad polimérica derivada de etileno, una unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno y una unidad polimérica derivada de un monómero vinílico que contiene flúor (e). El monómero vinílico que contiene flúor (e) es un monómero representado por la fórmula (5):



en la que X² es H o F; y n es un número entero de 1 a 10.

El total de la unidad polimérica derivada de etileno y la unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno en el fluoropolímero (b1) es preferentemente de un 90 a un 99,9% en moles del total de las unidades poliméricas.

En el laminado de la presente invención, las capas de caucho (A) están laminadas preferentemente en ambas caras de la capa de fluororresina (B).

En el laminado de la presente invención, las capas de fluororresina (B) están laminadas preferentemente en ambas caras de la capa de caucho (A).

El laminado de la presente invención preferentemente contiene además una capa de polímero (C) diferente de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B), sobre la capa de caucho (A) o la capa de fluororresina (B).

El laminado de la presente invención es preferentemente un laminado obtenido vulcanizando el laminado descrito anteriormente y en el que una capa de caucho vulcanizado (A1) y una capa de fluororresina (B) se adhieren mediante vulcanización, obteniéndose el caucho vulcanizado (A1) por vulcanización.

Efecto de la invención

Dado que el laminado de la presente invención tiene la estructura en la que una capa de fluororresina y una capa de

caucho están laminadas como se describió anteriormente, durante la vulcanización del caucho se obtiene una adhesión químicamente firme. Por lo tanto, no se necesitan procedimientos especiales para la adhesión. Esto permite una fácil conformación a bajo coste, y se puede lograr una excelente resistencia química y una excelente resistencia térmica. Además, dado que se puede emplear un procedimiento de conformación común, tal como la extrusión, se pueden producir productos más delgados para mejorar la flexibilidad.

Modo de realización de la invención

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

A continuación se describen las capas.

10 Primero se describe la capa de fluororresina (B) en el laminado de la presente invención.

(B) Capa de fluororresina

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

15 La composición de fluoropolímero contiene un fluoropolímero (b1) que contiene al menos una unidad polimérica derivada de etileno y una unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno (TFE). Dado que la capa de fluororresina (B) está formada por la composición de fluoropolímero que contiene el fluoropolímero (b1), el laminado de la presente invención tiene una excelente resistencia química. Esta excelente resistencia química hace que el laminado de la presente invención sea útil para varios combustibles, que se han diversificado cada vez más en los últimos años.

20 El fluoropolímero (b1) contiene un 60% en moles o más de la unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno (en adelante, también denominada "unidad de TFE") del total de las unidades poliméricas y tiene un punto de fusión de 200°C o superior. De forma convencional, era imposible adherir firmemente un caucho a difluoruro de polivinilideno (PVDF) o a un fluoropolímero que tiene una excelente resistencia térmica y contiene una unidad polimérica derivada de etileno y una unidad polimérica derivada de tetrafluoroetileno (por ejemplo, uno que tiene un punto de fusión de 200°C o superior). En el laminado de la presente invención, dado que la composición de fluoropolímero contiene el fluoropolímero (b1) que contiene un 60% en moles o más de la unidad de TFE, se logra una adhesión firme de la capa de fluororresina (B) y la capa de caucho (A), aunque el fluoropolímero (b1) tiene un punto de fusión de 200°C o superior. Además, dado que el fluoropolímero tiene la composición descrita anteriormente, el laminado de la presente invención tiene una excelente resistencia química.

25 El fluoropolímero (b1) contiene preferentemente un 62% en moles o más, y más preferentemente un 63% en moles o más, de las unidades de TFE del total de las unidades poliméricas. El caucho fluorado (b1) también contiene preferentemente un 67% en moles o menos, y más preferentemente un 66% en moles o menos, de las unidades de TFE.

El fluoropolímero (b1) tiene un punto de fusión de 200°C o superior, y más preferentemente de 210°C o superior. El punto de fusión es preferentemente de 260°C o inferior, más preferentemente de 250°C o inferior, y aún más preferentemente de 240°C o inferior.

35 El punto de fusión del fluoropolímero (b1) es una temperatura correspondiente al valor máximo de la curva de calor de fusión registrada durante el calentamiento a una velocidad de 10°C/minuto usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC).

40 El fluoropolímero (b1) también contiene preferentemente una unidad polimérica derivada de un monómero copolimerizable con etileno y TFE. El monómero copolimerizable con etileno y TFE es preferentemente al menos un monómero vinílico que contiene flúor (d) seleccionado del grupo que consiste en los monómeros representados por la fórmula (1):



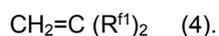
los monómeros representados por la fórmula (2):



45 los monómeros representados por la fórmula (3):



los monómeros representados por la fórmula (4):



50 En las fórmulas (1) a (4), X¹ es H o F y R^{f1} representa un grupo fluoroalquilo que puede contener un átomo de oxígeno etéreo. R^{f1} es preferentemente un grupo fluoroalquilo C1 a C8 que puede contener un átomo de oxígeno etéreo, más

preferentemente un grupo fluoroalquilo C1 a C6 y especialmente preferentemente un grupo fluoroalquilo C1 a C4.

5 Ejemplos específicos del monómero vinílico que contiene flúor (d) representado por cualquiera de las fórmulas (1) a (4) incluyen 1,1-dihidroperfluoroprop-1-eno, 1,1-dihidroperfluorobut-1-eno, perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno), 1,1,7-trihidroperfluorohept-1-eno, 1,1,2-trihidroperfluorohex-1-eno, 1,1,2-trihidroperfluorooct-1-eno, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil vinil éter, perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(propil vinil éter), hexafluoropropeno, perfluorobut-1-eno y 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)prop-1-eno.

El monómero copolimerizable con etileno y TFE es especialmente preferentemente un monómero vinílico que contiene flúor (e) representado por la fórmula (5):



10 (en la que X² es H o F y n es un número entero de 1 a 10). La n es más preferentemente un número entero de 1 a 3. El monómero copolimerizable con etileno y TFE es más preferentemente al menos un monómero vinílico que contiene flúor seleccionado del grupo que consiste en perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno) y 1,1-dihidroperfluoroprop-1-eno.

El fluoropolímero (b1) es preferentemente al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros etileno/TFE y copolímeros etileno/TFE/(monómero vinílico que contienen flúor (d)).

15 El fluoropolímero (b1) es preferentemente un copolímero etileno/tetrafluoroetileno/(un monómero vinílico que contiene flúor representado por el copolímero de fórmula (1)), y más preferentemente un copolímero etileno/tetrafluoroetileno/(el monómero vinílico que contiene flúor (e)). En el presente documento, en la presente descripción, "copolímero etileno/tetrafluoroetileno/(el monómero vinílico que contiene flúor (e))" denota un copolímero que contiene una unidad polimérica derivada de etileno, una unidad polimérica derivada de TFE y una unidad polimérica derivada del monómero
20 vinílico que contiene flúor (e).

En el fluoropolímero (b1), el total de la unidad polimérica derivada de etileno y la unidad polimérica derivada de TFE es preferentemente de un 90 a un 99,9% en moles, más preferentemente de un 95 a un 99,9% en moles, y aún más preferentemente de un 96 a 99,8% en moles, para el total de las unidades poliméricas.

25 En el fluoropolímero (b1), la cantidad de la unidad polimérica derivada de un monómero copolimerizable con etileno y TFE es preferentemente de un 0,1 a un 10% en moles, más preferentemente de un 0,1 a un 5% en moles, y especialmente preferente de un 0,2 a un 4% en moles.

Si el fluoropolímero (b1) contiene una unidad polimérica derivada de un monómero copolimerizable con etileno y TFE, la cantidad de la unidad de etileno es preferentemente de un 30 a un 39,9% en moles, y más preferentemente de un 36 a un 39,8% en moles para el total de las unidades poliméricas.

30 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 extremo de la cadena principal y/o una cadena lateral del polímero.

35 En la presente descripción, "un grupo carbonilo" es un grupo de carbono divalente constituido por un doble enlace carbono-oxígeno y se ejemplifica mediante 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 carboxílico (grupo formilo halogenado), un grupo formilo, un grupo carboxilo, un enlace éster (-C(=O)O-), un enlace anhídrido 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 (NH₂-C(=O)-), un grupo carbamoiloxi (NH₂-C(=O)O-), un grupo ureido (NH₂-C(=O)-NH-) y un grupo oxamoilo (NH₂-C(=O)-C(=O)-).
40

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 unido a un átomo de nitrógeno se puede sustituir por un grupo hidrocarburo tal como un grupo alquilo.

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

50 El fluoropolímero (b1) es preferentemente un polímero que tiene un grupo funcional reactivo en un extremo de la cadena principal, ya que se puede evitar una pérdida significativa de las propiedades mecánicas y de la resistencia química y ya que es ventajoso en términos de productividad y coste.

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

El grupo heterocíclico tiene un anillo hetero que incluye un heteroátomo (por ejemplo, átomo de nitrógeno, átomo de azufre, átomo de oxígeno). El anillo puede ser un anillo saturado o un anillo insaturado, y puede ser un monociclo o un anillo fusionado. Especialmente, el grupo heterocíclico es preferentemente un grupo oxazolilo.

5 El grupo amino es un grupo funcional monovalente obtenido mediante la eliminación de hidrógeno de amonio, o una amina primaria o secundaria. Específicamente, el grupo amino está representado por una fórmula: $-NR^4R^5$ (en la fórmula, R^4 y R^5 son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente C1-C20). Ejemplos específicos del grupo amino incluyen $-NH_2$, $-NH(CH_3)$, $-N(CH_3)_2$, $-NH(CH_2CH_3)$, $-N(C_2H_5)_2$ y $-NH(C_6H_5)$.

10 La masa molecular del fluoropolímero (b1) está preferentemente dentro de un intervalo que permite obtener un producto moldeado que tiene adecuadas propiedades químicas, propiedades mecánicas y menor permeabilidad al combustible. Por ejemplo, si el índice de fluidez (MFR) se establece como un índice de la masa molecular, el MFR del fluoropolímero es preferentemente de 0,5 a 100 g/10 minutos, y más preferentemente de 10 a 50 g/10 minutos.

15 El MFR se obtiene con el uso de un indizador de fusión (producto de TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD.) midiendo el peso (g) del polímero que sale por la boquilla que tiene 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 297°C.

20 El fluoropolímero (b1) se puede obtener mediante un procedimiento de polimerización conocido convencionalmente, tal como polimerización en suspensión, polimerización en solución, polimerización en emulsión y polimerización en bloque. En la polimerización se pueden determinar de manera apropiada varias condiciones, tales como la temperatura y la presión, y el iniciador de la polimerización y otros aditivos de acuerdo con la composición o la cantidad del fluoropolímero (b1).

La capa de fluororresina (B) de la presente invención puede contener uno de estos fluoropolímeros (b1) o puede contener dos o más de estos fluoropolímeros (b1). La cantidad del fluoropolímero (b1) es preferentemente de un 20% en masa o más, más preferentemente de un 40% en masa o más, y aún más preferentemente de un 50% en masa o más de la composición de polímero de fluororresina.

25 En un modo de realización preferente, la composición de polímero de fluororresina contiene un caucho fluorado.

El caucho fluorado no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen cauchos fluorados reticulables con peróxido, cauchos fluorados reticulables con polioliol y cauchos fluorados reticulables con poliamina.

30 El caucho fluorado reticulable con peróxido no está particularmente limitado siempre que contenga una porción reticulable con peróxido. La porción reticulable de peróxido no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen un átomo de yodo y un átomo de bromo.

El caucho fluorado reticulable con polioliol no está particularmente limitado siempre que contenga una porción reticulable con polioliol. La porción reticulable con polioliol no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen una porción que tiene una unidad de fluoruro de vinilideno (VdF).

35 La porción reticulable se puede introducir, por ejemplo, copolimerizando un monómero que proporciona una porción reticulable durante la polimerización del caucho fluorado.

Ejemplos del caucho fluorado incluyen cauchos fluorados de fluoruro de vinilideno (VdF)/hexafluoropropileno (HFP), cauchos fluorados de VdF/HFP/tetrafluoroetileno (TFE), cauchos fluorados de TFE/propileno, cauchos fluorados de TFE/propileno/VdF, cauchos fluorados de etileno/HFP, cauchos fluorados de etileno/HFP/VdF, cauchos fluorados de etileno/HFP/TFE, cauchos fluorados de VdF/TFE/perfluoroalquil vinil éter (PAVE) y cauchos fluorados de VdF/CTFE.

40 El caucho fluorado es preferentemente un caucho fluorado de VdF que contiene una unidad de VdF, y más preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cauchos fluorados de VdF/HFP y cauchos fluorados de VdF/TFE/HFP, en términos de resistencia térmica, deformación permanente por compresión, productividad y coste. El caucho fluorado es además preferentemente un caucho fluorado de VdF/TFE/HFP. Se pueden usar uno o dos o más de los cauchos fluorados descritos anteriormente.

45 El caucho fluorado tiene preferentemente un contenido de flúor de un 64% en masa o más, y más preferentemente un 66% en masa o más. El límite superior del contenido de flúor no está particularmente limitado, pero es preferentemente de un 74% en masa o menos. Si el contenido de flúor en el caucho fluorado es menos de un 64% en masa, la resistencia química, las propiedades de barrera del combustible y la resistencia a la permeabilidad del combustible tienden a ser escasas.

50 El caucho fluorado puede ser un caucho fluorado reticulado obtenido por reticulación dinámica de un caucho fluorado no reticulado en presencia del fluoropolímero (b1) y un agente de reticulación en condiciones de fusión. Dicho caucho fluorado reticulado dinámicamente es preferente porque potencia la flexibilidad de la capa de fluororresina (B) formada por la composición de polímero de fluororresina.

En el presente documento, "reticulación dinámica" significa reticulación dinámica de un caucho fluorado no reticulado

usando un mezclador Banbury, un amasador a presión, un extrusor o similar mientras se amasa en estado fundido. Los extrusores tal como los extrusores de doble tornillo se usan preferentemente porque pueden aplicar un alto cizallamiento. Mediante la reticulación dinámica se puede controlar la estructura de fase del fluoropolímero (b1) y el caucho fluorado reticulado.

5 Además, "en condiciones de fusión" significa que la reticulación se realiza a una temperatura superior a la temperatura a la que se funden las fluororresinas. El intervalo de temperatura preferente difiere según el punto de fusión del fluoropolímero (b1) o la temperatura de transición vítrea del caucho fluorado no reticulado, y es preferentemente de 120°C a 330°C, y más preferentemente de 130°C a 320°C. Si la temperatura es inferior a 120°C, la dispersión del caucho fluorado en el fluoropolímero (b1) tiende a ser tosca. Si la temperatura es superior a 330°C, el caucho fluorado
10 tiende a deteriorarse por el calor.

La composición de fluoropolímero resultante puede tener una estructura en la que el fluoropolímero (b1) forma una fase continua y el caucho fluorado reticulado forma una fase discontinua, o puede tener una estructura en la que el fluoropolímero (b1) y el caucho reticulado forman una fase bicontinua. Entre estas estructuras, es preferente una estructura en la que la fluororresina forma una fase continua y el caucho fluorado reticulado forma una fase
15 discontinua.

Incluso si el caucho fluorado no reticulado se dispersa para formar una matriz, con el progreso de la reacción de reticulación, el caucho no reticulado se convierte en un caucho fluorado reticulado que tiene mayor viscosidad de fusión y, por lo tanto, forma una fase discontinua o una estructura bicontinua con la fluororresina.

Además, la composición de fluoropolímero puede contener una estructura bicontinua del fluoropolímero (b1) y el caucho fluorado reticulado (b1) como parte de la estructura en la que el fluoropolímero (b1) forma una fase continua y el caucho fluorado reticulado forma una fase discontinua.
20

En el caso de que se forme dicha estructura, se puede obtener la capa de fluororresina (B) que tiene una resistencia química, resistencia térmica, propiedades de barrera al combustible y resistencia al aceite más favorables. El tamaño promedio de partícula dispersada del caucho fluorado reticulado es preferentemente de 0,01 a 30 µm, más preferentemente de 0,1 a 20 µm y aún más preferentemente de 0,1 a 10 µm. Si el tamaño promedio de partícula dispersada es menor de 0,01 µm, la fluidez tiende a reducirse. Si el tamaño promedio de partícula dispersada es mayor de 30 µm, un producto moldeado tiende a tener una resistencia reducida.
25

Si la composición de fluoropolímero contiene un caucho fluorado, la relación de masa entre el caucho fluorado y la fluororresina en la composición de fluoropolímero es preferentemente de 3/97 a 90/10 (caucho fluorado/fluororresina). Si la relación de masa de la fluororresina es inferior a 90/10 (caucho fluorado/fluororresina), se pueden reducir los efectos potenciadores de la permeabilidad al combustible y la resistencia a la fragilidad a bajas temperaturas. En términos de mejora equilibrada de la permeabilidad al combustible, resistencia a la fragilidad a bajas temperaturas y elasticidad del caucho, la relación de masa es preferentemente de 5/95 a 70/30 (caucho fluorado/fluororresina), y más preferentemente de 10/90 a 50/50.
30

De acuerdo con los propósitos y aplicaciones, la capa de fluororresina (B) puede contener además varios rellenos tales como polvo inorgánico, fibras de vidrio, polvo de carbono, fibras de carbono y óxidos metálicos, en la medida en que no afecten negativamente el rendimiento.
35

Por ejemplo, con el objetivo de reducir aún más la permeabilidad al combustible, la capa de fluororresina (B) puede contener minerales de arcilla depositados sobre esmectita, tales como montmorillonita, beidellita, saponita, nontronita, hectorita, sauconita y estevensita, y/o minerales de capa fina que tienen alta relación de aspecto como la mica.
40

Con el objetivo de proporcionar conductividad, se puede añadir relleno conductor. El relleno conductor no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen una sustancia elemental conductora fibrosa o en polvo, tal como metales y carbonos, polvo de compuestos conductores tales como óxido de zinc y polvo provisto de conductividad eléctrica mediante un tratamiento de superficie. En el caso de que se añada un relleno conductor, la composición del fluoropolímero preferentemente se funde y se mezcla y se forma en un gránulo de antemano.
45

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

El polvo provisto de conductividad eléctrica mediante un tratamiento de superficie 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.
50

El procedimiento para impartir la conductividad a la superficie no está particularmente limitado, y puede ser pulverización de metales, deposición no electrolítica o similares.

El negro de carbón, entre los rellenos conductores, se usa favorablemente porque es ventajoso en términos de eficiencia económica y prevención de la acumulación de carga estática.
55

La resistividad de volumen de la composición de fluoropolímero que contiene un relleno conductor es preferentemente de 1×10^0 a $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Más preferentemente, el límite inferior es de $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ y el límite superior es de $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

5 Además de los rellenos, se pueden añadir aditivos opcionales tales como estabilizadores térmicos, refuerzos, absorbentes de UV y pigmentos.

(A) Capa de caucho

La capa de caucho (A) está formada por una composición de caucho para vulcanización.

10 La composición de caucho para vulcanización contiene, como componentes esenciales, un caucho no vulcanizado (a1), un compuesto (a2), óxido de magnesio (a3) y sílice (a4). Dado la composición que tiene la capa de caucho (A), se puede obtener un laminado en el que la capa (A) y la capa (B) están firmemente adheridas entre sí.

La composición de caucho para vulcanización puede contener además, 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 vulcanización contenga, además del caucho no vulcanizado (a1) y el compuesto (a2), el agente vulcanizante (a5) y la sal metálica (a6), la capa (A) y la capa (B) se pueden adherir entre sí con más fuerza.

15 La cantidad del caucho no vulcanizado (a1) es preferentemente de un 20% en masa o más, más preferentemente de un 30% en masa o más, y aún más preferentemente de un 40% en masa o más de la composición de caucho para vulcanización. Aunque el caucho no vulcanizado (a1) puede ser un caucho fluorado, el caucho no vulcanizado (a1) es preferentemente un caucho libre de flúor porque tiene excelente resistencia al frío y rentabilidad.

20 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 etileno-propileno-termómero, caucho de silicona, caucho de butilo, caucho de epiclohidrina y cauchos acrílicos.

25 El caucho no vulcanizado (a1) es preferentemente un caucho de dieno y es más preferentemente NBR o su hidruro (HNBR) debido a su adecuada resistencia térmica, resistencia al aceite, resistencia a la intemperie y capacidad de extrusión.

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

35 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 vulcanización.

40 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 de novolac fenólica de DBU y DBN. La sal de DBU o DBN es preferentemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de 1,8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU-B), un naftoato, un ortoftalato, un fenóxido y un formiato.

Más específicamente, el compuesto (a2) es preferentemente 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)undec-7-eno, 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.

45 El compuesto (a2) es más preferentemente 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)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. Además, el compuesto (a2) es aún más preferentemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de 1,8-bencil-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 especialmente preferentemente formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno.

En otro modo de realización preferente, el compuesto (a2) es una combinación de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y naftoato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno. En otro modo de realización preferente, el compuesto (a2) es una combinación de cloruro de 1,8-bencil-1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y naftoato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-

eno.

5 La cantidad del compuesto (a2) es más de 1,0 parte en masa y no más de 5,0 partes en masa por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado (a1). La cantidad del compuesto (a2) es preferentemente 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 preferentemente de 4,0 partes en masa o menos, más preferentemente de 3,5 partes en masa o menos y aún más preferentemente de 2,0 partes en masa o menos por cada 100 partes en masa de caucho no vulcanizado (a1).

10 El agente vulcanizante (a5) puede ser uno conocido convencionalmente seleccionado de acuerdo con el sistema de vulcanización de la composición de caucho para vulcanización. La vulcanización del caucho no vulcanizado (a1) potencia 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 adecuada elasticidad.

15 El sistema de vulcanización que se puede usar en la presente invención es cualquiera de sistema de vulcanización con azufre, sistema de vulcanización con poliamina, sistema de vulcanización con poliol, sistema de vulcanización con peróxido, sistema de vulcanización con imidazol, sistema de vulcanización con triazina, sistema de vulcanización con oxazol y sistema de vulcanización con tiazol. Se puede seleccionar 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 otorgarán al laminado vulcanizado y la aplicación del mismo.

20 El agente vulcanizante (a5) puede ser cualquiera de un agente vulcanizante de azufre, un agente vulcanizante de poliamina, un agente vulcanizante de poliol, un agente vulcanizante de peróxido, un agente vulcanizante de imidazol, un agente vulcanizante de triazina, un agente vulcanizante de oxazol y un agente vulcanizante de tiazol. Cada uno de estos se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de estos en combinación.

25 En el caso de que el caucho no vulcanizado (a1) sea un caucho libre de flúor de tipo dieno (por ejemplo, NBR, SBR, BR), por ejemplo, dado que el sistema de vulcanización con azufre y el sistema de vulcanización con peróxido se emplean comúnmente, el agente vulcanizante es preferentemente al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un agente vulcanizante de azufre y un agente vulcanizante de peróxido.

Ejemplos del agente vulcanizante de 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.

30 La cantidad de agente vulcanizante de azufre es preferentemente 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 adhesión puede ser insuficiente. Si la cantidad es demasiado grande, el laminado puede ser demasiado rígido.

Ejemplos preferentes del agente vulcanizante de peróxido incluyen un peróxido orgánico que genera fácilmente radicales de peróxido en presencia de calor o de un sistema redox.

35 Ejemplos del peróxido orgánico incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroxiperóxido, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de dicumilo, α,α' -bis(t-butilperoxi)-p-diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, peróxido de benzoílo, t-butilperoxibenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, ácido t-butil peroximaleico y carbonato de t-butilperoxi isopropilo. Preferente 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 preferentemente de 0,3 a 5,0 partes en masa por cada 100 partes en masa del caucho no vulcanizado.

40 El agente vulcanizante (a5) es preferentemente al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un agente vulcanizante de azufre y un agente vulcanizante de peróxido, y más preferentemente un agente vulcanizante de azufre. La cantidad del agente vulcanizante (a5) es preferentemente de 0,5 a 5,0 partes en masa y en particular preferentemente 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 preferentemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un carbamato metálico y una sal metálica de tiazol.

45 Ejemplos del carbamato metálico incluyen dimetilditiocarbamato de zinc (ZnMDC), dietilditiocarbamato de zinc (ZnEDC), dibutilditiocarbamato de zinc (ZnBDC), dimetilditiocarbamato de hierro (FeMDC), etilfenilditiocarbamato de zinc (ZnEPDC), N-pentametilditiocarbamato 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 estos se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de estos en combinación. Entre estos, ZnMDC, ZnEDC o ZnBDC se usan favorablemente desde el punto de vista de la adhesividad y las propiedades del caucho.

55 Como la sal metálica de tiazol se usa favorablemente mercaptobenzotiazol de zinc (ZnMBT).

La cantidad de la sal metálica (a6) es preferentemente de 0,01 a 3,0 partes en masa, más preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en masa, y en particular preferentemente 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.

- 5 La composición de caucho para vulcanización contiene óxido de magnesio (a3). La cantidad de óxido de magnesio (a3) es preferentemente de 3 a 20 partes en masa y en particular preferentemente 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).
- 10 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 preferentemente 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 la sílice (a4) es preferentemente de 10 a 40 partes en masa y en particular preferentemente 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 permite tener una excelente adhesividad al contener esencialmente la sílice (a4).
- 15

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

- 20 En la presente invención, los aditivos comúnmente usados en la preparación de composiciones de caucho para vulcanización se pueden añadir de acuerdo con los propósitos y necesidades. Ejemplos de los aditivos comunes incluyen rellenos, auxiliares de procesamiento, plastificantes, suavizantes, inhibidores de envejecimiento, colorantes, estabilizantes, auxiliares de adhesión, agentes desmoldeantes, agentes que imparten conductividad, agentes que imparten conductividad térmica, antiadherentes para superficies, adherentes, agentes que imparten flexibilidad, mejoradores de la resistencia térmica, retardantes de llama, absorbentes de rayos UV, mejoradores de la resistencia al aceite, agentes espumantes, agentes antiabrasivos, lubricantes y resinas epoxi. Además, se pueden añadir uno o dos o más agentes vulcanizantes o aceleradores de vulcanización distintos a los agentes mencionados anteriormente. En el presente documento, la cantidad de estos aditivos debe estar dentro del intervalo que no deterioraría la adhesividad de la capa de fluororresina (B) que se pretende mejorar en la presente invención.
- 25

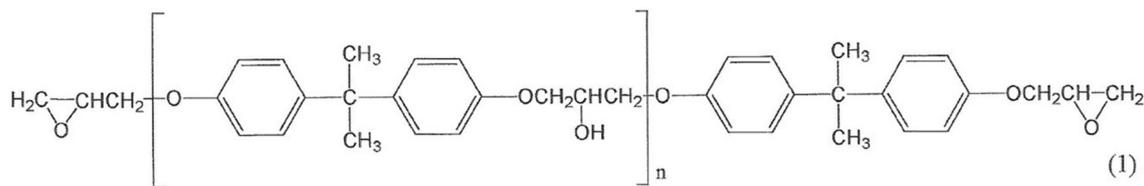
- 30 Ejemplos de los rellenos incluyen: óxidos metálicos tales como óxido de calcio, óxido de titanio y óxido de aluminio; hidróxidos metálicos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio e hidróxido de calcio; carbonatos tales como carbonato de magnesio, carbonato de aluminio, carbonato 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 carbón, fluoruro de carbono, fluoruro de calcio, coque, polvo fino de cuarzo, flor de zinc, talco, polvo de mica, wollastonita, fibra de carbono, fibra de aramida, varias fibras, fibra de vidrio, rigidizadores orgánicos y rellenos orgánicos.
- 35

- 40 Ejemplos de los 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 oleilamina; ceras de petróleo tales como cera de carnauba y cera de ceresina; poliglicoles tales como etilenglicol, glicerina 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), dialquilsulfonas (halogenadas) y agentes tensioactivos.
- 45

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

- 50 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 preferentes las resinas epoxi de tipo bisfenol A, ya que tienen excelente resistencia química y adhesividad. Además, la resina epoxi de tipo bisfenol A representada por la Fórmula (1):

[Fórmula 1]



es particularmente preferente. En la fórmula (1), n es el valor promedio y es preferentemente de 0,1 a 3, más preferentemente de 0,1 a 0,5 y aún más preferentemente de 0,1 a 0,3. Si n es menos de 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 se puede dispersar de manera difícilmente uniforme en la composición de caucho para vulcanización.

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

En otro modo de realización preferente del laminado de la presente invención, el compuesto (a2) es formiato de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, y el MFR del fluoropolímero (b1) es de 20 g/10 min. o menor. Gracias a estos componentes descritos anteriormente, el laminado de la presente invención puede tener una adhesión favorable adicional.

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 vulcanizante (a5), la sal metálica (a6) y otros aditivos.

La combinación se puede realizar, por ejemplo, usando un mezclador de rodillo abierto, un mezclador Banbury, un amasador a presión o similar a una temperatura no superior a 100°C.

El laminado de la presente invención se produce por laminación de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B). En el laminado de la presente invención, las capas de caucho (A) se pueden laminar en ambas caras de la capa de fluororresina (B). O, de forma alternativa, las capas de fluororresina (B) se pueden laminar en ambas caras de la capa de caucho (A).

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

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

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

La capa de fluororresina (B) se puede formar mediante moldeo por compresión con calor, extrusión en fundido, inyección, recubrimiento (incluido recubrimiento en polvo) o similares. La conformación se puede llevar a cabo usando una máquina de conformación común para fluoropolímeros tal como una máquina de inyección, una máquina de moldeo por soplado, una máquina de extrusión y varias máquinas de recubrimiento. Con dicha máquina es posible producir laminados que tienen varias formas, tales como una lámina y un tubo. Entre estos procedimientos, la extrusión en fundido es preferente debido a su excelente productividad.

Como se describe más adelante, en el caso en que otra capa de polímero (C) se lamine sobre la capa de fluororresina (B), se puede emplear un procedimiento de conformación tal como extrusión multicapa, moldeo por soplado multicapa e inyección multicapa para producir productos moldeados multicapa tales como la tubos multicapa, mangueras multicapa y tanques multicapa.

Ejemplos del procedimiento de laminación de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) formando simultáneamente ambas capas incluyen un procedimiento para realizar la conformación y laminación al mismo tiempo con el uso de la composición de caucho para vulcanización para conformar la capa de caucho (A) y el fluoropolímero (b1) para conformar la capa de fluororresina (B) mediante un procedimiento como moldeo por compresión multicapa, moldeo por transferencia multicapa, extrusión multicapa, inyección multicapa o doblamiento. En dicho procedimiento

se laminan la capa de caucho (A) como un cuerpo conformado no vulcanizado y la capa de fluororresina (B). A continuación, no se necesita un tratamiento para adherir firmemente la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) y ventajosamente se obtiene una fuerte adhesión en la etapa de vulcanización posterior.

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

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

10 Se pueden emplear un procedimiento y condiciones convencionalmente conocidos para vulcanizar una composición de caucho para vulcanización. Procedimientos ejemplares incluyen un procedimiento de vulcanización de un laminado no vulcanizado durante un largo período de tiempo y un procedimiento 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 después al tratamiento de vulcanización durante un largo período de tiempo.
15 Especialmente, el procedimiento en el que un laminado no vulcanizado se somete primero a un tratamiento térmico como pretratamiento durante un tiempo comparativamente corto y después al tratamiento de vulcanización durante un largo período de tiempo es preferente por las siguientes razones. A saber, la adhesión entre la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) se obtiene fácilmente en el pretratamiento. Además, dado que la vulcanización de la capa de caucho (A) se inicia durante el pretratamiento y la forma de la misma se estabiliza, el laminado se puede
20 mantener de varias maneras durante el tratamiento de vulcanización posterior.

Las condiciones del tratamiento de vulcanización no están particularmente limitadas, y se pueden emplear condiciones comunes. Preferentemente, la vulcanización se realiza a una temperatura de 130°C a 260°C durante 10 minutos a 80 horas usando vapor, prensado, un horno, un baño de aire, rayos infrarrojos, microondas, vulcanización con revestimiento de plomo y similares. Más preferentemente, la vulcanización se realiza de 160°C a 230°C durante 20 a
25 80 horas.

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

30 En el laminado vulcanizado obtenido, la capa de caucho vulcanizado (A1) y la capa de fluororresina (B) 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). (En adelante en el presente documento, la capa de caucho (A) se explica como un ejemplo representativo. Sin embargo, en la estructura del laminado que se describe a continuación, la capa de caucho vulcanizado (A1) se puede usar en lugar de la capa de caucho (A)) y la capa de fluororresina (B), o una estructura de tres capas que tiene capas (A)-(B)-(A) o (B)-(A)-(B). Además, puede tener una estructura multicapa que tenga tres o más capas en las que la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) y una capa de polímero (C) distinta de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) se adhieren entre sí.
35

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

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

En el presente documento, el agente vulcanizante (a5) u otros agentes de combinación también se pueden añadir a la composición de caucho no vulcanizado para formar la capa de caucho (C1).

La capa de resina (C2) puede estar formada por una resina que tiene una excelente resistencia mecánica o una resina que tiene una baja permeabilidad a los combustibles y al gas (en adelante en el presente documento, también denominados resinas de baja permeabilidad). Ejemplos específicos de la resina que tiene una excelente resistencia mecánica incluyen fluororresinas (distintas del fluoropolímero (b1)), 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 óxido de polifenileno, resinas de poliacetal, resinas de policarbonato, resinas acrílicas, resinas de estireno, resinas de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), resinas de celulosa, resinas de poliéter éter cetona (PEEK), resinas de polisulfona, resinas de poliéter sulfona (PES) y resinas de poliéter imida. Ejemplos
50 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 sulfuro de polifenileno, resinas de naftalato de polibutileno, resinas
55

de tereftalato de polibuteno y poliftalamida (PPA). Entre estas, las resinas de poliamida son preferentes debido a su adecuada conformabilidad y adhesividad. En el caso de que un laminado se someta a un tratamiento de vulcanización, el punto de fusión de la resina es preferentemente más alto que la temperatura del tratamiento térmico.

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

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

Esta estructura es una estructura básica. Como se describió anteriormente, previamente, la adhesión entre capas (capa de fluororresina - capa de caucho) en dicha estructura es insuficiente. Por lo tanto, los pasos adicionales tales como un tratamiento de superficie 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.

10

- (2) Estructura de tres capas que incluye capa de caucho - capa de fluororresina (B) - capa de caucho

Esta estructura puede tener capas (A)-(B)-(A) o (A)-(B)-(C1). En el caso de que se requiera capacidad de sellado, las capas de caucho se disponen preferentemente a ambos lados de la capa de fluororresina (B), por ejemplo, en una parte de unión de un tubo 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.

15

Se permite que una tubería de combustible tenga resistencia química potenciada y menor permeabilidad al combustible empleando la estructura (A)-(B)-(C1) en la cual la capa de caucho (A) es una capa de caucho libre de flúor, la capa de caucho (C1) es una capa de caucho fluorado y la capa de caucho fluorado (C1) es una capa interna de la tubería.

20

- (3) Estructura de tres capas que incluye capa de resina - capa de caucho (A) - capa de resina

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

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

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

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

- (6) Estructura de cuatro o más capas

30 En las estructuras de tres capas de (2) a (5) se pueden laminar una capa de caucho opcional (A) o (C1) y una capa de resina (B) o (C2) de acuerdo con el propósito de las mismas. Además, se puede laminar una capa de una lámina metálica y similar y se puede interponer una capa de adhesivo entre las capas, excepto la parte de capa de caucho (A) - capa de fluororresina (B).

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

En el presente documento, el grosor, la forma y similares de cada capa se pueden determinar de manera apropiada de acuerdo con el propósito y los patrones de uso.

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

45 Por ejemplo, el laminado de la presente invención se usa favorablemente para sellos, fuelles, diafragmas, mangueras, tubos y cables eléctricos de juntas y empaquetaduras de tipo sin contacto y con contacto (empaquetadura de sellado automático, anillo de pistón, empaquetadura de anillo partido, sello mecánico, sello de aceite, etc.) que deben tener resistencia térmica, resistencia al aceite, resistencia al combustible, resistencia a LLC y resistencia al vapor. Se usan para cuerpo de motor, sistema de accionamiento del motor principal, sistema de engranajes de válvula, sistema de lubricación/refrigeración, sistema de combustible y el sistema de admisión/escape; sistema de transmisión del sistema propulsor del motor; sistema de dirección del chasis; sistema de frenado; piezas eléctricas estándar, piezas eléctricas para control y piezas eléctricas accesorias para automóviles.

50 De forma específica, 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 de cárter de aceite y juntas generales; sellos tales como juntas tóricas, empaquetaduras y juntas de la cubierta de la correa de distribución; mangueras tales como mangueras de control; amortiguadores de caucho montados en el motor y materiales de sellado para válvulas de alta presión en sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

- 5 Sellos de ejes tal como el sello del cigüeñal y el sello del árbol de levas en el sistema propulsor principal.

Sellos de vástagos de válvulas de motor en el sistema de accionamiento de válvulas.

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

- 10 Sellos 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 tanques, sellos de llenado, empaquetadura de tanques, montaje de bombas de combustible en tanque de tanques de combustible; tubos y juntas tóricas de los tubos de la línea de combustible; anillos amortiguadores de inyectores, anillos de sellado de inyectores, juntas tóricas de inyectores, diafragmas de reguladores de presión y válvulas de retención de inyectores de combustible; válvulas de aguja, pistones de bombas de aceleración, juntas de bridas, mangueras de control de carburadores; y láminas de válvulas y diafragmas de sistemas de control de aire combinado (CAC) en el sistema de combustible.

- 20 Empaquetadura de colector de admisión y empaquetadura de colector de escape de colectores; diafragmas, mangueras de control y mangueras de control de emisiones de EGR (recirculación de gases de escape); diafragmas de BPT; láminas de válvula anticombustión de válvulas AB; empaquetadura de cuerpo del acelerador de aceleradores; mangueras de aceite del turbo (suministro), mangueras de aceite del turbo (retorno), mangueras de aire del turbo, mangueras de intercooler y sellos de eje de turbina de turbocargadores en el sistema de admisión/escape.

- 25 Sellos de cojinetes, sellos de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras, mangueras de aire relacionadas con el sistema de transmisión; mangueras de aceite de emisión, 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 VAC maestros, copas de pistón (copas de caucho) de cilindros maestros, sellos de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras, mangueras de líquido de frenos, sellos de calibrador y botas, en el sistema de frenos.

- 30 Cuerpos de aislamiento y fundas de cables eléctricos (arnés) y tubos de partes exteriores de arnés de componentes eléctricos básicos.

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

Juntas tóricas, empaquetadura y mangueras de refrigeración de acondicionadores de aire de automóviles, escobillas limpiaparabrisas de equipo exterior, como los componentes eléctricos del equipo.

- 35 Aplicaciones adecuadas distintas de las aplicaciones automotrices incluyen: empaquetadura, juntas tóricas, mangueras, otros materiales de sellado, diafragmas, válvulas para lograr resistencia al aceite, resistencia química, resistencia térmica, resistencia al vapor o resistencia a la intemperie en sistemas de transporte como embarcaciones marítimas y aeronaves; empaquetaduras similares, juntas tóricas, materiales de sellado, diafragmas, válvulas, mangueras, rollos, tubos, recubrimientos resistentes a productos químicos y revestimientos en plantas químicas;
- 40 empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, materiales de sellado, correas, diafragmas, válvulas, rollos y tubos similares en equipos de plantas de alimentos y equipos de alimentos (incluidos los artículos para el hogar); empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, materiales de sellado, diafragmas, válvulas y tubos similares en equipos de plantas nucleares; empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, materiales de sellado, diafragmas, válvulas, rollos, tubos, revestimientos, mandriles, cables eléctricos, juntas flexibles, correas, placas de caucho, burletes, cuchillas de rodillo similares en copiadoras de PPC, en productos industriales comunes. Por ejemplo, los materiales de caucho de respaldo de un diafragma de PTFE se han desgastado o rasgado problemáticamente durante su uso debido a su escaso deslizamiento. Sin embargo, el laminado de la presente invención puede resolver dicho problema y se usa favorablemente.

- 50 Cuando se usan 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 dichos problemas y se usa favorablemente. Un material de caucho se puede haber hinchado problemáticamente 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
- 55 puede resolver dicho problema. En el campo industrial común, el laminado de la presente invención se usa

5 favorablemente en rollos de caucho, juntas tóricas, empaquetaduras, materiales de sellado y similares con el objetivo de potenciar 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 empaquetadura de la batería de ion litio, ya que puede mantener la resistencia química y la propiedad de sellado al mismo tiempo. Además, el laminado de la presente invención se usa favorablemente en aplicaciones que requieren la propiedad de deslizamiento por baja fricción.

Las tuberías de combustible hechas del laminado de la presente invención se pueden producir mediante un procedimiento común y el procedimiento no está particularmente limitado. Las tuberías de combustible en la presente invención incluyen un tubo corrugado.

10 Entre estos, una tubería de combustible hecha del laminado anterior es preferente en términos de resistencia térmica y baja permeabilidad al combustible.

Ejemplos

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

15 En adelante en el presente documento, se describen las fluororresinas usadas en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos y los procedimientos de evaluación de los mismos.

(1) Composición del polímero

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

(2) Punto de fusión

20 El punto de fusión se obtuvo como una temperatura correspondiente al valor máximo de los picos de fusión medidos por un dispositivo SEIKO DSC (producto de Seiko Instruments Inc.) cuando la temperatura se incrementó a 10°C/min.

(3) MFR (índice de fluidez)

El MFR se obtuvo con el uso de un indizador de fusión (producto de TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD.) 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 297°C.

25 Las láminas de fluororresina usadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Fluoropolímero (% en moles)	Punto de fusión (°C)	MFR (g/10 min) (Temperatura de medición)	Grosor de la lámina de fluororresina (µm)
Lamina de fluororresina (1)	Fluoropolímero (I) TFE/Et/perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno) 64,6/33,0/2,4	220	31,2 (297°C)	120
Lamina de fluororresina (2)	Fluoropolímero (II) TFE/Et/perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno) 64,5/33,1/2,4	219	15,8 (297°C)	120
Lamina de fluororresina (3)	Fluoropolímero (III) TFE/Et/perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno) 55,4/43,1/1,5	264	14,3 (297°C)	120
Lamina de fluororresina (4)	Fluoropolímero (IV) TFE/Et/perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno) 55,3/42,6/2,1	256	6,2 (297°C)	120
Lamina de fluororresina (5)	Fluoropolímero (V) TFE/Et/(perfluorohexil)etileno 56,6/42,0/1,4	253	5,2 (297°C)	120

	Fluoropolímero (% en moles)	Punto de fusión (°C)	MFR (g/10 min) (Temperatura de medición)	Grosor de la lámina de fluororresina (µm)
Lamina de fluororresina (6)	Fluoropolímero (VI) TFE/Et/perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno) 56,8/41,9/1,2	255	20,3 (297°C)	120

(Preparación de la composición de caucho para vulcanización)

Los materiales que se muestran en la Tabla 2 a continuación se combinaron usando un mezclador de rodillo abierto de 8 pulgadas para obtener una lámina (capa de caucho A) con un grosor de aproximadamente 3 mm formada a partir de una composición de caucho para vulcanización A y una lámina (capa de caucho B) formada a partir de una composición de caucho para vulcanización B.

5

[Tabla 2]

Materiales	Nombre del material	Fabricante	Composición de caucho para vulcanización A	Composición de caucho para vulcanización B
Polímero base	Nipol DN101	Zeon corporation	100,0	100,0
Ácido esteárico	ÁCIDO ESTEÁRICO 50S	New Japan Chemical Co., Ltd.	1,0	1,0
MgO	Kyowamag #150	Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.	10,0	10,0
Formiato de DBU	SA-603	San-Apro Ltd.	2,0	-
Sal de cloruro de bencilo de DBU	DBU-B	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	-	2,1
Naftoato de DBU	DA-500	DAISO.	-	1,0
Negro de carbón	SEAST S	Tokai Carbon Co., Ltd.	50,0	50,0
Sílice	CARPLEX 1120	DSL.Japan Co., Ltd.	20,0	20,0
Plastificante	TP-95	Rohm and Haas	20,0	25,0
Azufre	Polvo de azufre	Hosoi Chemical Industry Co., Ltd.	1,5	1,5
Acelerador de vulcanización de tiazol	NOCCELER MSA-G	Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.	1,0	1,0
Sal metálica de tiazol	NOCCELER MZ	Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.	0,2	0,2

(Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos comparativos 1 a 8)

La lámina obtenida (de aproximadamente 3 mm de grosor) de una composición de caucho para vulcanización y una lámina de fluororresina con un grosor mostrado en la Tabla 1 se apilaron con una película de fluororresina (10 µm de grosor, producto de Daikin Industries, Ltd., nombre comercial: Polyflon PTFE M731 skive film) que tiene una anchura de aproximadamente 10 a 15 mm interpuesta entre ellas en un extremo. El apilamiento se insertó en un troquel que contenía un espaciador metálico para formar una lámina con un grosor 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 grupos de muestras en forma de tira (10 mm de ancho x 40 mm de largo) cada una con un agarre que es una parte donde la lámina de fluororresina está pelada. La resistencia fuerza de adhesión de las muestras se midió realizando un ensayo de pelado a una velocidad de tracción de 50 mm/min. a 25°C usando un autógrafa (producto de Shimadzu Corporation, AGS-J 5kN) de acuerdo con el procedimiento divulgado en JIS-K-6256 (Ensayo de adhesión de caucho reticulado). El valor promedio de los datos obtenidos (N = 3) se calculó y determinó como la fuerza de adhesión. Además, se observó y evaluó el desprendimiento en base a los siguientes criterios. La Tabla 3 muestra los resultados.

10

15

(Evaluación de adhesión)

Buena: La corrupción del material de la composición de caucho para vulcanización o la fluororresina se produjo en la interfaz del laminado, no permitiendo el desprendimiento.

Escasa: El desprendimiento se produjo con relativa facilidad en la interfaz del laminado.

5 Ejemplo 5

(Preparación de la lámina de fluororresina que contiene caucho fluorado (lámina de fluororresina (7)))

Un fluoropolímero (I) (TFE/Et/perfluoro(1,1,5-trihidro-1-penteno) =64,6/33,0/2,4) y un compuesto de caucho fluorado completo se combinaron en un extrusor Labo Plastomill (producto de Toyo Seiki Co. Ltd.). (El compuesto de caucho fluorado completo del presente documento se obtuvo combinando 100 partes en masa de un precompuesto de caucho fluorado y 3 partes en masa de MgO a 25°C a 70°C con un rodillo de mezcla equipado con dos rodillos de 8 pulgadas mediante un procedimiento convencional. El precompuesto de caucho fluorado del presente documento se obtuvo combinando 100 partes en masa de un caucho fluorado ternario reticulable con poliol (VdF/TFE/HFP = 50/20/30% en moles) y 3 partes en masa de GP21 (una mezcla fundida de bisfenol AF y BTPPC (relación de masa 2:1)) a 100°C con un amasador a presión.) Las cantidades de fluoropolímero (I) y el compuesto de caucho fluorado completo se ajustaron de modo que el volumen total de los mismos fuera un 77% en volumen de la capacidad total de la unidad de combinación del extrusor Labo Plastomill. La temperatura del extrusor Labo Plastomill se fijó a 260°C, que es una temperatura 40°C superior a la temperatura del punto de fusión (220°C) del fluoropolímero (I). Después de que la temperatura de extrusor Labo Plastomill se estabilizó, el fluoropolímero (I) y el compuesto de caucho fluorado completo se añadieron al extrusor en la relación de masa 70/30. Inmediatamente después de la adición, la velocidad de agitación se elevó a 80 rpm. La agitación se detuvo diez minutos después de que el par alcanzara el valor máximo (correspondiente a T90 de un medidor de curado de tipo II). De este modo, se obtuvo una composición dinámicamente reticulada del fluoropolímero (I) y el compuesto de caucho fluorado completo. Además, se produjo una lámina (lámina de fluororresina que contiene caucho fluorado (7)) con un grosor de 0,5 mm mediante prensado en caliente de la composición.

La lámina de fluororresina obtenida (7) se apiló con una lámina de composición de caucho para vulcanización que tiene un grosor de aproximadamente 3 mm para proporcionar un laminado en forma de lámina en el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. Además, se preparó una muestra de ensayo en el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando el laminado. La fuerza de adhesión se midió usando la muestra de ensayo y se realizó una evaluación de la adhesividad. La Tabla 3 muestra los resultados.

30

[Tabla 3]

	Composición de caucho para vulcanización	Lámina de fluororresina	Fuerza de adhesión (N/cm)	Evaluación de adhesión
Ejemplo 1	A	(1)	26	Buena
Ejemplo 2	A	(2)	34	Buena
Ejemplo 3	B	(1)	27	Buena
Ejemplo 4	B	(2)	16	Buena
Ejemplo 5	A	(7)	69	Buena
Ejemplo comparativo 1	A	(3)	2	Escasa
Ejemplo comparativo 2	A	(4)	3	Escasa
Ejemplo comparativo 3	A	(5)	1 o menos	Escasa
Ejemplo comparativo 4	A	(6)	3	Escasa
Ejemplo comparativo 5	B	(3)	1 o menos	Escasa
Ejemplo comparativo 6	B	(4)	1 o menos	Escasa
Ejemplo comparativo 7	B	(5)	1 o menos	Escasa
Ejemplo comparativo 8	B	(6)	1 o menos	Escasa

Aplicabilidad industrial

El laminado de la presente invención, especialmente el laminado vulcanizado, en el que la capa de caucho y la capa de fluororresina con excelente resistencia térmica están firmemente adheridas entre sí, presenta excelente resistencia

térmica, resistencia al aceite, resistencia al combustible, resistencia a LLC y resistencia al vapor, así como resistencia química. Por lo tanto, 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 con contacto (empaquetadura de sellado automático, anillo de pistón, empaquetadura de anillo partido, sello mecánico, sello de aceite, etc.) que deben tener resistencia térmica, resistencia al aceite, resistencia al combustible, resistencia a LLC y resistencia al vapor. Se usan para cuerpo de motor, sistema de accionamiento del motor principal, sistema de engranajes de válvula, sistema de lubricación/refrigeración, sistema de combustible y el sistema de admisión/escape; sistema de transmisión del sistema propulsor del motor; sistema de dirección del chasis; sistema de frenado; piezas eléctricas estándar, piezas eléctricas para control y piezas eléctricas accesorias para automóviles.

REIVINDICACIONES

1. Un laminado que comprende,
- (1) una capa de caucho (A) formada por una composición de caucho para vulcanización que contiene
- (a1) un caucho no vulcanizado;
- 5 (a2) más de 1,0 a 5,0 partes en masa por cada 100 partes en masa de caucho no vulcanizado (a1), de al menos un compuesto seleccionado de sales de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno, sales 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;
- (a3) óxido de magnesio; y
- (a4) sílice; y
- 10 (2) en la capa de caucho (A), una capa de fluororresina (B) formada por una composición de fluoropolímero que contiene un fluoropolímero (b1) que
- tiene un punto de fusión $\geq 200^{\circ}\text{C}$,
 - tiene unidades poliméricas derivadas de etileno y unidades poliméricas derivadas de tetrafluoroetileno (TFE), y
- contiene $\geq 60\%$ en moles, basado en el total de unidades poliméricas, de unidades poliméricas derivadas de TFE.
- 15 2. El laminado de la reivindicación 1, en el que la composición de caucho para vulcanización contiene además al menos un agente vulcanizante (a5) seleccionado de agentes vulcanizantes de azufre y agentes vulcanizantes de peróxido.
3. El laminado de la reivindicación 1 o 2, en el que la composición de caucho para vulcanización contiene además al menos una sal metálica (a6) seleccionada de carbamatos metálicos y sales metálicas de tiazol.
- 20 4. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el caucho no vulcanizado (a1) es un caucho libre de flúor.
5. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el caucho no vulcanizado (a1) es un caucho de acrilonitrilo-butadieno.
- 25 6. El laminado de 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)undec-7-eno, 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.
7. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que
- 30 el fluoropolímero (b1) es un copolímero que contiene unidades poliméricas derivadas de etileno, unidades poliméricas derivadas de TFE y unidades poliméricas derivadas de un monómero vinílico que contiene flúor (e) de fórmula $\text{CH}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}^2$, en el que X^2 es H o F; y n es un número entero de 1 a 10, y
- el total de unidades poliméricas derivadas de etileno y unidades poliméricas derivadas de TFE, basado en el total de las unidades poliméricas, es un 90-99,9% en moles.
- 35 8. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que las capas de caucho (A) están laminadas en ambas caras de la capa de fluororresina (B).
9. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que las capas de fluororresina (B) están laminadas en ambas caras de la capa de caucho (A).
- 40 10. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además una capa de polímero (C) diferente de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B), sobre la capa de caucho (A) o la capa de fluororresina (B).
11. Un laminado obtenido vulcanizando el laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que una capa de caucho vulcanizado (A1) obtenida vulcanizando la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) se adhiere mediante vulcanización.