

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 879**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 25/08</b>	(2006.01)
<b>B32B 1/08</b>	(2006.01)
<b>F16L 11/04</b>	(2006.01)
<b>F16L 11/12</b>	(2006.01)
<b>B32B 25/04</b>	(2006.01)
<b>B32B 25/14</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2015 PCT/JP2015/061588**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15163212**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2015 E 15782734 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3135485**

54 Título: **Laminado**

30 Prioridad:

**24.04.2014 JP 2014090305**

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

**06.11.2019**

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:

**KUWAJIMA YUUKI;  
SUMINO, EISAKU;  
INABA, TAKESHI y  
NOGUCHI, TSUYOSHI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 729 879 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**

El aumento actual de la conciencia ambiental conduce a la preparación de un marco legal para prevenir la volatilización del combustible. En particular, el campo automotriz, principalmente en los Estados Unidos, muestra una tendencia significativa a suprimir la volatilización de combustible, y presenta una necesidad creciente de materiales que tengan excelentes propiedades de barrera para combustible.

10 Específicamente, se usa una manguera laminada que incluye una capa de barrera de fluororresina (las capas distintas de la capa de barrera son capas de caucho) para lograr favorablemente baja permeabilidad de combustible como manguera de caucho para el transporte de combustible.

15 El fluorocaucho tiene varias propiedades excelentes tales como resistencia al calor, resistencia al aceite y resistencia al envejecimiento y, por lo tanto, se propone su uso como material de caucho para las capas distintas de la capa de barrera mencionada anteriormente.

Sin embargo, la fluororresina, cuando se usa para la capa de barrera, se une con dificultad al fluorocaucho, el material de apoyo, de las capas interna y externa. Por lo tanto, se hacen diversas investigaciones para lograr la unión entre la fluororresina y el fluorocaucho.

20 La literatura de patente 1, por ejemplo, describe un método de producción de un laminado que incluye tratar térmicamente una capa de caucho y una capa de resina termoplástica que contiene un grupo funcional reactivo que están directamente apiladas, en donde al menos una de la capa de caucho o la capa de resina termoplástica contiene un compuesto multifuncional.

25 La literatura de patente 2 se refiere a un laminado en el que se unen una capa de perfluorocaucho y una capa de fluororresina mediante vulcanización. La literatura de patente 3 describe un material compuesto que comprende una lámina porosa, que se forma a partir de una resina termorresistente, y una película de recubrimiento de fluoroelastómero con la cual se recubre una superficie de la resina que constituye la lámina porosa. La literatura de patente 4 se refiere al suministro de una composición de recubrimiento de fluororresina que comprenden un fluorocaucho y una fluororresina. La composición de recubrimiento se puede usar para formar un recubrimiento sobre un artículo que tiene falta de adhesividad y transferibilidad.

30 La literatura de patente 5 describe un tubo sanitario, flexible para bebidas que se forma mediante la coextrusión de una capa interna y una externa, en donde la capa interna se forma con una resina de flúor. La literatura de patente 6 describe el amasado de un terpolímero con un fluorocaucho no reticulado para obtener una composición de fluororresina que es capaz de procesarse por fusión, tiene elasticidad de caucho y buenas propiedades de tensión y excelente resistencia al calor.

**35 Lista de citas**

- Literatura de patentes

Literatura de patente 1: JP 2005-22403 A

Literatura de patente 2: WO 00/66356 A1

Literatura de patente 3: WO 2009/031610 A1

40 Literatura de patente 4: WO 00/56825 A1

Literatura de patente 5: JP H02-138587 A

Literatura de patente 6: JP H09-268245 A

**Compendio de la invención**

- Problema técnico

45 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un laminado en el que una capa de fluororresina y una capa de fluorocaucho están unidas firmemente.

- Solución al problema

Los inventores han llevado a cabo estudios con un laminado en el que una capa de fluororresina y una capa de fluorocaucho se unen firmemente sin el uso de un adhesivo y sin tratamiento de la superficie, y se centran en un componente de una composición de fluorocaucho para formar una capa de fluorocaucho.

5 Los inventores hallaron que, de manera sorprendente, el uso de una composición de fluorocaucho que contiene una cantidad específica de un compuesto multifuncional y un politetrafluoroetileno de bajo peso molecular con propiedades que se consideran que impactan de manera adversa la unión, tal como la capacidad de deslizamiento y baja adhesión, permite la unión firme entre la capa de fluororresina y la capa fluorocaucho. De esta manera, se ha completado la presente invención.

10 Es decir, la presente invención se refiere a un laminado que incluye:

una capa de fluorocaucho (A); y

una capa de fluororresina (B) apilada sobre la capa de fluorocaucho (A),

la capa de fluorocaucho (A) se forma a partir de una composición de fluorocaucho,

15 la composición de fluorocaucho contiene un fluorocaucho, un politetrafluoroetileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio numérico de  $\leq 600.000$ , y un compuesto multifuncional, donde la cantidad de compuesto multifuncional es 5 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho.

La composición de fluorocaucho preferiblemente contiene el politetrafluoroetileno de bajo peso molecular en una cantidad de 5 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho.

20 El compuesto multifuncional es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos que contienen dos o más enlaces dobles, compuestos de poliamina, compuestos de polihidroxi y compuestos de politol.

25 El fluorocaucho es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno/tetrafluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno/propileno, copolímeros de tetrafluoroetileno/propileno/fluoruro de vinilideno, copolímeros de etileno/hexafluoropropileno, copolímeros de etileno/hexafluoropropileno/fluoruro de vinilideno, copolímeros de etileno/hexafluoropropileno/tetrafluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/perfluoro(alquil vinil éter), copolímeros de fluoruro de vinilideno/clorotrifluoroetileno y copolímeros de fluoruro de vinilideno/ $\text{CH}_2=\text{CFRf}^3$ , en donde  $\text{Rf}^3$  es un grupo fluoroalquilo C1-C12 lineal o ramificado.

La capa de fluororresina (B) preferiblemente incluye una fluororresina,

30 la fluororresina es al menos una seleccionada del grupo que consiste en un copolímero (I) obtenido mediante la polimerización de al menos tetrafluoroetileno y etileno; un copolímero (II) obtenido mediante la polimerización de al menos tetrafluoroetileno y un compuesto representado por la fórmula (1):



35 en donde  $\text{Rf}^1$  representa  $\text{CF}_3$  o  $\text{ORf}^2$  en donde  $\text{Rf}^2$  representa un grupo perfluoroalquilo C1-C5; y un copolímero (III) obtenido mediante la polimerización de al menos fluoruro de vinilideno.

La composición de fluorocaucho preferiblemente contiene un agente de vulcanización de peróxido.

La capa de fluorocaucho (A) preferiblemente tiene una pérdida de abrasión determinada según la prueba de desgaste especificada en JIS K 7204 de 0,10 g o menor.

40 Preferiblemente, en el laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) se apila sobre ambos lados de la capa de fluororresina (B).

Preferiblemente, en el laminado de la presente invención, la capa de fluororresina (B) se apila sobre ambos lados de la capa de fluorocaucho (A).

45 Preferiblemente, el laminado de la presente invención incluye, además, una capa de caucho libre de flúor (C1a) y en el laminado las capas se apilan en el orden de capa de fluorocaucho (A), capa de fluororresina (B) y capa de caucho libre de flúor (C1a). Preferiblemente, el laminado de la presente invención incluye, además, una capa de caucho libre de flúor (D1a) y en el laminado las capas se apilan en el orden de capa de caucho libre de flúor (D1a), capa de fluorocaucho (A), capa de fluororresina (B) y capa de caucho libre de flúor (C1a); en el orden de capa de fluorocaucho (A), capa de fluororresina (B), capa de caucho libre de flúor (D1a) y capa de caucho libre de flúor (C1a); o en el orden de capa de fluorocaucho (A), capa de fluororresina (B), capa de caucho libre de flúor (C1a) y 50 capa de caucho libre de flúor (D1a).

Preferiblemente, en el laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) se unen entre sí por vulcanización.

El laminado de la presente invención es preferiblemente un sellante para procesos de fabricación semiconductores o una manguera de tubería de combustible.

5 - Efectos ventajosos de la invención

El laminado de la presente invención que tiene la configuración mencionada anteriormente incluye una capa de fluororresina y una capa de fluorocaucho que están unidas firmemente.

**Descripción de realizaciones**

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

Los respectivos componentes constitutivos se describen a continuación.

Capa de fluorocaucho (A)

15 La capa de fluorocaucho (A) se forma a partir de una composición de fluorocaucho. La capa de fluorocaucho (A) se obtiene normalmente al moldear una composición de fluorocaucho para proporcionar una capa de fluorocaucho no vulcanizada y después vulcanizar la capa de fluorocaucho no vulcanizada.

La composición de fluorocaucho contiene un fluorocaucho, un politetrafluoroetileno de bajo peso molecular y un compuesto multifuncional. La composición de fluorocaucho que contiene un PTFE de bajo peso molecular y una cantidad específica de un compuesto multifuncional permite la unión firme entre la capa de fluorocaucho (A) formada a partir de la composición de fluorocaucho y la capa de fluororresina (B).

20 Además, la composición de fluorocaucho que contiene un PTFE de bajo peso molecular y una cantidad específica de un compuesto multifuncional permite la reducción de la temperatura cuando la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) se unen entre sí. Por ejemplo, la unión se puede llevar a cabo a una temperatura menor que el punto de fusión de la fluororresina. En tal caso, la fluororresina se puede moldear sin estar fundida y, por lo tanto, se puede obtener un laminado con una forma estable. Además, se puede reducir el tiempo de unión.

25 Adicionalmente, el uso de la composición de fluorocaucho que contiene una cantidad específica de un compuesto multifuncional y un PTFE de bajo peso molecular mejora la resistencia a la abrasión del laminado (capa de fluorocaucho (A)).

30 En los casos donde un fluorocaucho se combina con una gran cantidad de un compuesto multifuncional sin agregar un PTFE de bajo peso molecular, difícilmente se mezclan de manera uniforme, mientras que en la composición de fluorocaucho que contiene un PTFE de bajo peso molecular, el fluorocaucho y una cantidad específica de un compuesto multifuncional se mezclan sin inconvenientes de manera uniforme y se procesan sin inconvenientes en una composición de fluorocaucho. Según se describe, dado que la composición de fluorocaucho se puede producir con buena capacidad de procesamiento, el tiempo de producción de la composición de fluorocaucho se reduce, de manera que se reduce el tiempo de producción del laminado producido usando la composición de fluorocaucho. Es decir, el laminado de la presente invención también tiene buena capacidad de producción.

[Fluorocaucho]

40 El fluorocaucho normalmente se forma a partir de un polímero amorfo que tiene un átomo de flúor que se acopla con un átomo de carbono que constituye la cadena principal y tiene elasticidad de caucho. El fluorocaucho se puede formar a partir de un polímero o se puede formar a partir de dos o más polímeros. El fluorocaucho normalmente no tiene un punto de fusión obvio.

45 El fluorocaucho es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de fluoruro de vinilideno (VdF)/hexafluoropropileno (HFP), copolímeros de VdF/HFP/tetrafluoroetileno (TFE), copolímeros de TFE/propileno, copolímeros de TFE/propileno/VdF, copolímeros de etileno/HFP, copolímeros de etileno/HFP/VdF, copolímeros de etileno/HFP/TFE, copolímeros VdF/TFE/perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE), copolímeros de VdF/clorotrifluoroetileno (CTFE) y copolímeros de VdF/CH<sub>2</sub>=CFRf<sup>3</sup>, en donde Rf<sup>3</sup> es un grupo fluoroalquilo C1-C12 lineal o ramificado. El fluorocaucho es preferiblemente un no perfluorocaucho, más preferiblemente, un copolímero que contiene una unidad polimerizada derivada de fluoruro de vinilideno (unidad de VdF).

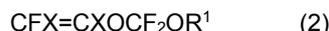
50 El copolímero que contiene la unidad de VdF es preferiblemente un copolímero que contiene una unidad de VdF y una unidad copolimerizada derivada de monómero etilénico que contiene flúor (excluida una unidad de VdF, de aquí en adelante en la presente memoria, llamada también "unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a)"). El copolímero que contiene la unidad de VdF puede consistir solo en una unidad de VdF y una unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a), o puede contener, además, una unidad copolimerizada derivada de un monómero copolimerizable con VdF y un monómero etilénico que contiene flúor (excluido VdF, de aquí en adelante en la

presente memoria, llamada también "unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a)").

5 El copolímero que contiene la unidad de VdF contiene, con respecto a 100%mol del total de la unidad de VdF y la unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a), preferiblemente 30 a 90%mol de la unidad de VdF y 70 a 10%mol de la unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a), más preferiblemente, 30 a 85%mol de la unidad de VdF y 70 a 15%mol de la unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a), aún más preferiblemente, 30 a 80%mol de la unidad de VdF y 70 a 20%mol de la unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a).

La cantidad de la unidad copolimerizada derivada de un monómero copolimerizable con VdF y el monómero etilénico que contiene flúor (a) (excluida una unidad de VdF) es preferiblemente 0 a 10%mol con respecto a la cantidad total de la unidad de VdF y la unidad copolimerizada derivada del monómero etilénico que contiene flúor (a).

10 Los ejemplos del monómero etilénico que contiene flúor (a) incluyen monómeros que contienen flúor tales como TFE, CIFE, trifluoroetileno, HFP, trifluoropropileno, tetrafluoropropileno, pentafluoropropileno, trifluorobuteno, tetrafluoroisobuteno, PAVE, fluoruro vinílico, éteres de fluorovinilo representados por la fórmula (2):



15 en donde las X son iguales o diferentes entre sí, y cada una representa H, F o CF<sub>3</sub>; y R<sup>1</sup> representa un grupo fluoroalquilo C1-C6 lineal o ramificado que contiene opcionalmente uno o dos átomos que consisten en al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en H, Cl, Br e I, o un grupo fluoroalquilo cíclico C5-C6 que contiene opcionalmente uno o dos átomos que consisten en al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en H, Cl, Br e I. En particular, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en éteres de fluorovinilo representados por la fórmula (2), TFE, HFP, y PAVE se prefiere, y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TFE, HFP, y PAVE es el más preferido.

El PAVE preferiblemente se representa mediante la fórmula (3):



en donde Y<sup>1</sup> representa F o CF<sub>3</sub>; Rf representa un grupo perfluoroalquilo C1-C5; p representa un número entero de 0 a 5; y q representa un número entero de 0 a 5.

25 El PAVE es más preferiblemente perfluoro(metil vinil éter) o perfluoro(propil vinil éter), aún más preferiblemente, perfluoro(metil vinil éter). Cada uno de estos puede usarse solo o en cualquier combinación.

Los ejemplos del monómero copolimerizable con VdF y el monómero etilénico que contiene flúor (a) incluyen etileno, propylene, y éteres de alquil vinilo.

30 Los ejemplos preferidos específicos de dicho copolímero que contiene una unidad de VdF incluyen al menos un copolímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de VdF/HFP, copolímeros de VdF/HFP/TFE, copolímeros de VdF/CTFE, copolímeros de VdF/CTFE/TFE, copolímeros de VdF/PAVE, copolímeros de VdF/TFE/PAVE, copolímeros de VdF/HFP/PAVE y copolímeros de VdF/HFP/TFE/PAVE. Particularmente, el preferido entre estos copolímeros que contienen una unidad de VdF es al menos un copolímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de VdF/HFP y copolímeros de VdF/HFP/TFE desde el punto de vista de la resistencia al calor. Estos copolímeros que contienen una unidad de VdF preferiblemente cumplen las proporciones descritas anteriormente de la unidad de VdF y la unidad de monómero etilénico que contiene flúor (a).

El copolímero de VdF/HFP preferiblemente tiene una relación molar entre VdF/HFP de (45 a 85)/(55 a 15), más preferiblemente (50 a 80)/(50 a 20), aún más preferiblemente (60 a 80)/(40 a 20).

40 El copolímero de VdF/HFP/TFE preferiblemente tiene una relación molar entre VdF/HFP/TFE de (40 a 80)/(10 a 35)/(10 a 35).

El copolímero de VdF/PAVE preferiblemente tiene una relación molar entre VdF/PAVE de (65 a 90)/(10 a 35).

El copolímero de VdF/TFE/PAVE preferiblemente tiene una relación molar entre VdF/TFE/PAVE de (40 a 80)/(3 a 40)/(15 a 35).

45 El copolímero de VdF/HFP/PAVE preferiblemente tiene una relación molar entre VdF/HFP/PAVE de (65 a 90)/(3 a 25)/(3 a 25).

El copolímero de VdF/HFP/TFE/PAVE preferiblemente tiene una relación molar entre VdF/HFP/TFE/PAVE de (40 a 90)/(0 a 25)/(0 a 40)/(3 a 35), más preferiblemente, (40 a 80)/(3 a 25)/(3 a 40)/(3 a 25).

50 El fluorocaucho es también preferiblemente un copolímero que contiene una unidad copolimerizada derivada de un monómero que imparte un sitio de reticulación. Los ejemplos del monómero que imparte un sitio de reticulación incluyen monómeros que contienen yodo tales como perfluoro(6,6-dihidro-6-yodo-3-oxa-1-hexeno) y perfluoro(5-yodo-3-oxa-1-penteno) descritos en JP H05-63482 B y JP H07-316234 A, monómeros que contiene bromo descritos

en JP H04-505341 T, monómeros que contiene un grupo ciano, monómeros que contiene un grupo carboxilo y monómeros que contiene un grupo alcoxycarbonilo descritos en JP H04-505345 T y JP H05-500070 T.

El fluorocaucho es también preferiblemente uno que tiene un átomo de yodo o un átomo de bromo en un extremo de la cadena principal de este. Un fluorocaucho que tiene un átomo de yodo o un átomo de bromo en un extremo de la cadena principal de este se puede producir mediante polimerización en emulsión de monómeros con un iniciador radical en un medio acuoso en presencia de un compuesto halógeno y en la ausencia sustancial de oxígeno. Un compuesto halógeno típico usado puede ser, por ejemplo, un compuesto representado por la fórmula:



en donde x e y representan cada uno un número entero de 0 a 2 y satisfacen  $1 \leq x + y \leq 2$ ; y  $R^2$  es un grupo fluorohidrocarburo C1-C16 saturado o insaturado o un grupo clorofluoro hidrocarburo C1-C16 saturado o insaturado, un grupo hidrocarburo C1-C3 o un grupo hidrocarburo cíclico C3-C10 opcionalmente reemplazado por un átomo de yodo o un átomo de bromo, cada uno de los cuales puede contener opcionalmente un átomo de oxígeno.

Los ejemplos del compuesto halógeno incluyen 1,3-diyodoperfluoropropano, 1,3-diyodo-2-cloroperfluoropropano, 1,4-diyodoperfluorobutano, 1,5-diyodo-2,4-dicloroperfluoropentano, 1,6-diyodoperfluorohexano, 1,8-diyodoperfluorooctano, 1,12-diyodoperfluorododecano, 1,16-diyodoperfluorohexadecano, diyodometano, 1,2-diyodoetano, 1,3-diyodo-n-propano,  $CF_2Br_2$ ,  $BrCF_2CF_2Br$ ,  $CF_3CFBrCF_2Br$ ,  $CFCIBr_2$ ,  $BrCF_2CFCIBr$ ,  $CFBrCICFCIBr$ ,  $BrCF_2CF_2CF_2Br$ ,  $BrCF_2CFBrOCF_3$ , 1-bromo-2-yodoperfluoroetano, 1-bromo-3-yodoperfluoropropano, 1-bromo-4-yodoperfluorobutano, 2-bromo-3-yodoperfluorobutano, 3-bromo-4-yodoperfluorobuteno, 1,2-bromo-4-yodoperfluorobuteno-1, benceno sustituido por monoyodomonobromo, benceno sustituido por diyodomonobromo y benceno sustituido por (2-yodoetilo) y (2-bromoetilo). Cada uno de estos compuestos puede usarse solo o en cualquier combinación.

En particular, se prefiere 1,4-diyodoperfluorobutano o diyodometano desde los puntos de vista de la reactividad de polimerización, reactividad de reticulación y fácil disponibilidad.

El fluorocaucho preferiblemente tiene una viscosidad de Mooney ( $ML_{1+10}$  (100°C)) de 5 a 200, más preferiblemente, 10 a 150, aún más preferiblemente, 20 a 100, desde el punto de vista de la buena capacidad de procesamiento en la producción de la composición de fluorocaucho.

La viscosidad de Mooney se puede determinar de conformidad con ASTM D 1646.

Aparato de medición: MV2000E, ALPHA TECHNOLOGIES

Velocidad de rotación del rotor: 2 rpm

Temperatura de medición: 100°C

El componente de caucho de la composición de fluorocaucho preferiblemente consiste solo en el fluorocaucho.

La composición de fluorocaucho contiene un politetrafluoroetileno de bajo peso molecular (PTFE). La composición de fluorocaucho que contiene el PTFE de bajo peso molecular y una cantidad específica del compuesto multifuncional proporciona un laminado unido firmemente. Además, incluso la composición de fluorocaucho contiene una gran cantidad del compuesto multifuncional (5 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho), la capacidad de procesamiento en la producción de la composición de fluorocaucho se puede mejorar y la productividad del laminado se puede mejorar.

El PTFE de bajo peso molecular es un polímero TFE que tiene un peso molecular promedio numérico de 600.000 o menos. Un "PTFE de alto peso molecular" con un peso molecular promedio numérico mayor que 600.000 exhibe fibrilabilidad distintiva de PTFE (véase, por ejemplo, JP H10-147617 A). Un PTFE de alto peso molecular tiene una alta viscosidad de fusión y no es fabricable por fusión. Un PTFE de alto peso molecular exhibe propiedades de fibrilación cuando se usa como aditivo. Por lo tanto, las partículas de PTFE se aglomeran sin inconvenientes y, por lo tanto, tienen escasa dispersabilidad en el material de matriz.

El PTFE de bajo peso molecular es un polímero TFE que tiene una viscosidad de fusión a 380°C de  $1 \times 10^2$  a  $7 \times 10^5$  (Pa·s). Cuando el PTFE tiene una viscosidad de fusión dentro de este intervalo, el peso molecular promedio numérico de este estará dentro del intervalo indicado anteriormente.

La viscosidad de fusión es un valor medido al precalentar una muestra de 2 g a 380°C durante 5 minutos y mantenerla a la temperatura indicada anteriormente bajo una carga de 0,7 MPa usando un aparato para ensayo de fluencia (Shimadzu Corporation) y un molde de 2cp-8L de acuerdo con ASTM D 1238. Cada uno de los pesos moleculares promedio numéricos es un valor calculado a partir de la viscosidad de fusión medida de la manera indicada anteriormente.

El PTFE de bajo peso molecular es preferiblemente un polímero TFE que tiene un punto de fusión de 324°C a 333°C.

El PTFE de bajo peso molecular preferiblemente tiene un tamaño de partícula promedio de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ .

El tamaño de partícula promedio se considera que es igual al tamaño de partícula correspondiente a un valor de 50% del volumen acumulado en la distribución de tamaño de partícula determinada usando un analizador de distribución de tamaño de partícula de tipo de difracción de láser (por ejemplo, un producto de Japan Laser Corporation) a una presión de 0,1 MPa y un tiempo de medición de tres segundos sin impacto en cascada.

El PTFE de bajo peso molecular preferiblemente tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) a 372°C (carga de 1,2 kg) de 0,01 a 10 g/10 min.

El MFR se puede determinar al medir el peso (g) del polímero que fluye desde una boquilla (diámetro: 2 mm, longitud: 8 mm) por unidad de tiempo (10 minutos) a 372°C bajo una carga de 1,2 kg usando un indexador de fusión (por ejemplo, un producto de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.).

El PTFE de bajo peso molecular puede ser un homopolímero TFE o un PTFE modificado que contiene una unidad de TFE y una unidad de monómero modificante copolimerizable con TFE.

La cantidad de la unidad de monómero modificante copolimerizable con TFE en el PTFE modificado es preferiblemente 0,01% a 1% en peso, más preferiblemente, 0,01% a 0,5% en peso, lo más preferiblemente, 0,03% a 0,3% en peso en todas las unidades de monómero.

La unidad de monómero modificante en la presente memoria significa un resto que es parte de la estructura molecular del PTFE modificado y deriva del monómero modificante, y las unidades de monómero significan todos los restos derivados de todos los monómeros en la estructura molecular del PTFE modificado. La cantidad de la unidad de monómero modificante es un valor medido mediante análisis espectroscópico de infrarrojo o análisis por NMR (resonancia magnética nuclear).

El monómero modificante en el PTFE modificado puede ser cualquiera copolimerizable con TFE, y los ejemplos de este incluyen perfluoroolefinas tales como hexafluoropropileno (HFP); cloroolefinas tales como clorotrifluoroetileno (CTFE); fluoroolefinas que contienen hidrógeno tales como trifluoroetileno y fluoruro de vinilideno (VDF); éteres de perfluorovinilo; etilenos de perfluoroalquilo; y etileno. Se puede usar un monómero modificante, o se pueden usar dos o más monómeros modificantes en combinación.

Los ejemplos de éter de perfluorovinilo incluyen, pero no se limitan a, compuestos de perfluoro insaturados representados por la fórmula (I):

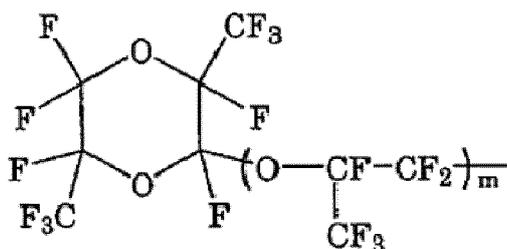


en donde Rf representa un grupo orgánico perfluoro. El "grupo orgánico perfluoro" en la presente memoria significa un grupo orgánico en el que el átomo de hidrógeno unido a átomos de carbono se reemplazan todos por átomos de flúor. El grupo orgánico perfluoro puede contener éter oxígeno.

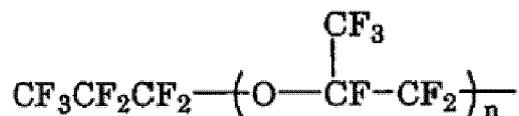
Los ejemplos de éter de perfluorovinilo incluyen perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE) representado por la fórmula (I) en donde Rf representa un grupo perfluoroalquilo C1-C10. El grupo perfluoroalquilo preferiblemente tiene un número de carbonos de 1 a 5.

Los ejemplos del grupo perfluoroalquilo en el PAVE incluyen los grupos perfluorometilo, perfluoroetilo, perfluoropropilo, perfluorobutilo, perfluoropentilo y perfluorohexilo. Se prefiere el perfluoropropil vinil éter (PPVE) en el que el grupo perfluoroalquilo es un grupo perfluoropropilo.

Los ejemplos del éter de perfluorovinilo incluyen, además, los compuestos representados por la fórmula (I) en donde Rf es un grupo C4-C9 perfluoro(alcoialquilo), aquellos en los que Rf es un grupo representado por la fórmula:



en donde m representa un número entero de 0 o 1 a 4, y aquellos en los que Rf es un grupo representado por la fórmula:



en donde n representa un número entero de 1 a 4.

Los ejemplos de perfluoroalquiletileno incluyen, pero no se limitan a, perfluorobutiletileno (PFBE) y perfluorohexiletileno.

- 5 El monómero modificante en el PTFE modificado es preferiblemente al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en HFP, CTFE, VDF, PPVE, PFBE y etileno. Se prefiere más HFP.

El PTFE de bajo peso molecular es preferiblemente un PTFE modificado, más preferiblemente, un PTFE modificado que contiene una unidad de TFE y una unidad polimerizada derivada de HFP (unidad de HFP).

- 10 Para una unión más firme entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), la cantidad de PTFE de bajo peso molecular en la composición de fluorocaucho es preferiblemente 5 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho. La cantidad del PTFE de bajo peso molecular es, más preferiblemente, 10 partes en masa o más, aún más preferiblemente, 15 partes en masa o más, particularmente, preferiblemente 20 partes en masa o más. La cantidad del PTFE de bajo peso molecular es, más preferiblemente, 80 partes en masa o menos, aún más preferiblemente, 60 partes en masa o menos, particularmente, preferiblemente 40 partes en masa o menos.
- 15 La composición de fluorocaucho que contiene muy poca cantidad del PTFE de bajo peso molecular tiene insuficiente capacidad de procesamiento en la producción de la composición de fluorocaucho e insuficiente resistencia a la abrasión e insuficiente unión del laminado. La composición de fluorocaucho que contiene demasiada cantidad de este tiene escasas propiedades de caucho.

- 20 La composición de fluorocaucho contiene un compuesto multifuncional, y la cantidad de compuesto multifuncional es 5 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho.

En el laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) se forma a partir de la composición de fluorocaucho que contiene el PTFE de bajo peso molecular y una cantidad específica del compuesto multifuncional. Por lo tanto, la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) se unen firmemente.

- 25 El compuesto multifuncional es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos que contienen dos o más enlaces dobles, compuestos de poliamina, compuestos de polihidroxi y compuestos de poliol. En particular, el compuesto multifuncional es preferiblemente un compuesto que contiene dos o más enlaces dobles. Cuando se usa un compuesto de peróxido orgánico como agente de vulcanización agregado a la capa de caucho, el compuesto multifuncional sirve también como auxiliar de vulcanización.

- 30 El compuesto que contiene dos o más enlaces dobles es esencialmente eficaz siempre que sea un compuesto vulcanizable por peróxido, específicamente, un compuesto que tiene actividad de reacción con radicales peroxi y radicales polímero. Los ejemplos del compuesto incluyen, pero no se limitan a, compuestos de vinilo polivalentes, compuestos de alilo polivalentes y ésteres de ácido (met)acrílico polivalentes. Los ejemplos preferidos de estos incluyen cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, isocianurato de trialilo fluorado, formal triacrílico, trimelitato de trialilo, etilenbismaleimida, N,N'-m-fenilenobismaleimida, dipropargiltereftalato, ftalato de dialilo, tereftalamida de tretraalilo, tris(dialilamina)-s-triazina, fosfito de trialilo, N,N-dialil acrilamida y trimetacrilato de trimetilolpropano.
- 35

En particular, el compuesto multifuncional es preferiblemente isocianurato de trialilo porque se proporciona un artículo curado con buenas propiedades físicas y estabilidad térmica.

- 40 Para una unión más firme entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), la cantidad del compuesto multifuncional en la composición de fluorocaucho es, más preferiblemente, 6 partes en masa o más, aún más preferiblemente, 7 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho.

Desde el punto de vista de la flexibilidad, la cantidad del compuesto multifuncional es, más preferiblemente, 30 partes en masa o menos, aún más preferiblemente, 25 partes en masa o menos, particularmente, preferiblemente 20 partes en masa o menos.

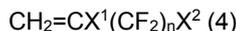
- 45 La composición de fluorocaucho preferiblemente contiene, además, un agente de vulcanización. El agente de vulcanización se puede determinar de manera adecuada según el tipo de fluorocaucho. Se prefiere al menos un agente de vulcanización seleccionado del grupo que consiste en agentes de vulcanización de peróxido, agentes de vulcanización de poliol y agentes de vulcanización de amina, y los agentes de vulcanización de peróxido se prefieren particularmente.

- 50 El agente de vulcanización de peróxido puede ser cualquier agente, y puede ser un peróxido orgánico. El peróxido orgánico es preferiblemente uno que genera sin inconvenientes radicales peroxi en presencia de calor o un sistema

- de oxidación-reducción. Los ejemplos de estos incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroxiperóxido, di-t-butil peróxido, t-butil cumil peróxido, dicumil peróxido,  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butilperoxi)-p-diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexina-3, benzoil peróxido, t-butilperoxibenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi) hexano, ácido t-butilperoximaleico y carbonato de t-butilperoxi isopropilo. Se prefieren más los compuestos dialquílicos.
- La cantidad de estos se selecciona normalmente de manera adecuada según la cantidad de -O-O- activo, la temperatura de descomposición y otros. La cantidad de estos es normalmente 0,1 a 15 partes en masa, preferiblemente, 0,3 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho.
- El peróxido orgánico usado como agente de vulcanización se puede combinar con un auxiliar de vulcanización o un agente de covulcanización. El auxiliar de vulcanización y el agente de covulcanización pueden ser cualquier agente, tal como los auxiliares de vulcanización y agentes de covulcanización mencionados anteriormente.
- La cantidad del auxiliar de vulcanización o el agente de covulcanización es preferiblemente 0,2 a 10 partes en masa, más preferiblemente, 0,3 a 6 partes en masa, aún más preferiblemente, 0,5 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho. Si la cantidad del agente de vulcanización o el agente de covulcanización es mayor que 10 partes en masa, la densidad de vulcanización tiende a ser demasiado alta, y causa agrietamientos durante la compresión.
- La composición de fluorocaucho puede contener, como aceptor de ácido o agente de combinación para mejorar la unión entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales de ácido débiles de metales alcalinos, y sales de ácido débiles de metales alcalinotérreos.
- Los ejemplos de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales de ácido débiles de metales alcalinos, y sales de ácido débiles de metales alcalinotérreos incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxilatos, silicatos, boratos y fosfitos de metales en el grupo II de la tabla periódica, y óxidos, carbonatos básicos, carboxilatos básicos, fosfitos básicos y sulfitos básicos de metales en el grupo IV de la tabla periódica.
- Los ejemplos específicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales de ácido débiles de metales alcalinos, y sales de ácido débiles de metales alcalinotérreos incluyen óxido de magnesio, óxido de zinc, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, carbonato de magnesio, carbonato de bario, óxido de calcio óxido (cal viva), hidróxido de calcio (cal apagada), carbonato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, estearato de zinc, ftalato de calcio, fosfito de calcio, óxido de estaño y fosfito de estaño básico.
- En el caso de usar un peróxido orgánico como agente de vulcanización, la cantidad del óxido metálico, hidróxido metálico, sal de ácido débil de un metal alcalino y sal de ácido débil de metal alcalinotérreo es preferiblemente 5 partes en masa o menos, más preferiblemente, 3 partes en masa o menos. Para buena resistencia al ácido, no contener dichas sustancias es aún más preferido.
- La composición de fluorocaucho puede contener cualesquiera aditivos normalmente combinados con la composición de fluorocaucho, si es necesario. Los ejemplos de estos incluyen cargas, auxiliares de procesamiento, plastificantes, colorantes, estabilizadores, auxiliares adhesivos, aceptores de ácido, agentes de liberación, agentes que imparten conductividad, agentes que imparten conductividad térmica, agentes no adhesivos superficiales, agentes que imparten flexibilidad, potenciadores de la resistencia al calor y ignífugos. Además, la composición de fluorocaucho puede contener uno o más agentes de vulcanización habituales y aceleradores de vulcanización distintos de los mencionados anteriormente.
- Los ejemplos de las cargas incluyen negro de carbono. La cantidad de negro de carbono es preferiblemente 5 a 40 partes en masa, más preferiblemente, 10 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del fluorocaucho. El use de negro de carbono mejora de manera ventajosa propiedades tales como propiedades mecánicas y resistencia al calor.
- La composición de fluorocaucho se puede obtener al amasar el fluorocaucho, el PTFE de bajo peso molecular y el compuesto multifuncional y, si es necesario, cualquier otro aditivo tal como un agente de vulcanización, un auxiliar de vulcanización, un agente de covulcanización, un acelerador de vulcanización y una carga, usando un dispositivo para amasar caucho usado comúnmente. El dispositivo para amasar caucho usado puede ser un rodillo, un amasador, un mezclador Banbury, un mezclador interno, un extrusor de doble tornillo o similares.
- La capa de fluorocaucho (A) tiene una pérdida de abrasión medida según la prueba de desgaste especificada en JIS K 7204 preferiblemente menor que 0,10 g, más preferiblemente menor que 0,06 g. La capa de fluorocaucho (A) que tiene una pequeña pérdida de abrasión en la prueba de desgaste dentro del intervalo específico indicado anteriormente se puede usar durante un tiempo prolongado incluso en un ambiente donde se desgasta la capa (A).
- Capa de fluororresina (B)
- La capa de fluororresina (B) contiene una fluororresina. La fluororresina se obtiene mediante polimerización de al

menos un monómero etilénico que contiene flúor (b), y se puede obtener mediante la polimerización del monómero etilénico que contiene flúor (b) y un monómero etilénico libre de flúor (c). Se puede usar uno o más tipos de monómero etilénico que contiene flúor (b) y monómero etilénico libre de flúor (c). El fluororresina normalmente tiene un punto de fusión obvio.

- 5 Los ejemplos del monómero etilénico que contiene flúor (b) incluyen tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno, clorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilo, hexafluoropropileno, hexafluoroisobuteno, monómeros representados por la fórmula (4):



- 10 (en donde  $\text{X}^1$  representa H o F;  $\text{X}^2$  representa H, F o Cl; y n representa un número entero de 1 a 10), y perfluoro(alquil vinil éteres).

El monómero etilénico libre de flúor (c) es preferiblemente un monómero etilénico que contiene no más de cinco átomos de carbono desde el punto de vista de no tener riesgo de reducción en la resistencia al calor y resistencia química de la fluororresina resultante, y los ejemplos de este incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

- 15 Al preparar la fluororresina mediante polimerización del monómero etilénico que contiene flúor (b) y el monómero etilénico libre de flúor (c), la composición de los monómeros es preferiblemente tal que la proporción de la unidad de monómero derivada del monómero etilénico que contiene flúor (b) es 10 a 100%mol y la proporción de la unidad de monómero derivada del monómero etilénico libre de flúor (c) es 0 a 90%mol, más preferiblemente, la proporción de la unidad de monómero derivada del monómero etilénico que contiene flúor (b) es 30 a 100%mol y la proporción de la unidad de monómero derivada del monómero etilénico libre de flúor (c) es 0 a 70%mol. Si la proporción de la unidad de monómero derivada del monómero etilénico que contiene flúor (b) es menor que 10%mol, la fluororresina no adquirirá las características específicas de la fluororresina. Por lo tanto, dicho valor no se prefiere.

- 25 El punto de fusión de la fluororresina se puede ajustar al seleccionar los tipos, la combinación y la relación constitutiva del monómero etilénico que contiene flúor (b) y monómero etilénico libre de flúor (c). Las propiedades de la fluororresina se pueden seleccionar de manera adecuada según el propósito y el uso de la unión y el propósito y el uso del laminado resultante.

La fluororresina es preferiblemente un copolímero que contiene una unidad de tetrafluoroetileno como componente esencial desde el punto de vista de la resistencia al calor y la resistencia química.

- 30 Los ejemplos específicos preferidos de la fluororresina incluyen los siguientes copolímeros (I) a (III) obtenidos mediante la polimerización del/de los monómero(s), que son excelentes en resistencia al calor, resistencia química, resistencia a los agentes atmosféricos, aislamiento eléctrico y no adherencia. Estos copolímeros son los siguientes:

(I) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos tetrafluoroetileno y etileno;

(II) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos tetrafluoroetileno y un compuesto representado por la fórmula (1):

- 35 
$$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}^1 \quad (1)$$

en donde  $\text{Rf}^1$  representa  $\text{CF}_3$  o  $\text{ORf}^2$  en donde  $\text{Rf}^2$  representa un grupo perfluoroalquilo C1-C5;

(III) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos fluoruro de vinilideno.

En particular, la fluororresina es preferiblemente el copolímero (I) porque su uso proporciona sin inconvenientes un cuerpo de resina que tiene un punto de fusión bajo y buena moldeabilidad con fusión.

- 40 Los ejemplos del copolímero (I) incluyen copolímeros obtenidos mediante la polimerización de al menos 20 a 89%mol de tetrafluoroetileno (por ejemplo, como máximo 60%mol), 10 a 79%mol de etileno (por ejemplo, al menos 20%mol y como máximo 60%mol), y 0 a 70%mol de un monómero copolimerizable con ellos.

Los ejemplos del monómero copolimerizable con tetrafluoroetileno y etileno incluyen hexafluoropropileno, clorotrifluoroetileno, monómeros representados por la fórmula (4):

- 45 
$$\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2 \quad (4)$$

(en donde  $\text{X}^1$  representa H o F;  $\text{X}^2$  representa H, F o Cl; y n representa un número entero de 1 a 10), perfluoro(alquil vinil éteres) y propileno. Normalmente se usa uno o dos o más de estos.

- 50 El copolímero (I) es particularmente excelente en resistencia al calor, resistencia química, resistencia a los agentes atmosféricos, aislamiento eléctrico, no adherencia, propiedades de barrera para gases, resistencia a la elución y resistencia a bacterias.

En particular, el copolímero (I) es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (I-1) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 40 a 80%mol de tetrafluoroetileno, 20 a 60%mol de etileno y 0 a 10%mol de un monómero copolimerizable con tetrafluoroetileno y etileno, y

- 5 (I-2) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 20 a 80%mol de tetrafluoroetileno, 10 a 80%mol de etileno, 0 a 30%mol de hexafluoropropileno y 0 a 10%mol de un monómero copolimerizable con tetrafluoroetileno y etileno, porque estos copolímeros pueden mantener las excelentes características del copolímero de tetrafluoroetilenoetileno.

Por ejemplo, el copolímero (II) es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

- 10 (II-1) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 65 a 95%mol (preferiblemente al menos 75%mol) de tetrafluoroetileno y 5 a 35%mol (preferiblemente como máximo 25%mol) de hexafluoropropileno;

(II-2) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 70 a 99%mol de tetrafluoroetileno y 1 a 30%mol de un monómero representado por  $CF_2=CFORf^2$  en donde  $Rf^2$  representa un grupo perfluoroalquilo C1-C5;

- 15 (II-3) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y un monómero representado por  $CF_2=CFORf^2$  en donde  $Rf^2$  es según se definió anteriormente, donde la cantidad total de hexafluoropropileno y el monómero representado por  $CF_2=CFORf^2$  es 5 a 30%mol; y

(II-4) un copolímero obtenido mediante polimerización de al menos tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno y un monómero representado por  $CF_2=CFORf^2$  en donde  $Rf^2$  es según se definió anteriormente, donde la cantidad total del tetrafluoroetileno y el clorotrifluoroetileno es 90 a 99,9%mol.

- 20 El copolímero (II-2), el copolímero (II-3) y el copolímero (II-4) son copolímeros perhalogenados y son excelentes en características tales como resistencia al calor, resistencia química, repelencia del agua, no adherencia, aislamiento eléctrico, propiedades de barrera, resistencia a la elución y resistencia a bacterias.

El copolímero (III) es, por ejemplo, un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 15 a 99%mol de fluoruro de vinilideno, 0 a 80%mol de tetrafluoroetileno y 0 a 30%mol de al menos uno de hexafluoropropileno o clorotrifluoroetileno.

- 25 Los ejemplos del copolímero (III) incluyen

(III-1) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 30 a 99%mol de fluoruro de vinilideno y 1 a 70%mol de tetrafluoroetileno;

(III-2) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 60 a 90%mol de fluoruro de vinilideno, 0 a 30%mol de tetrafluoroetileno y 1 a 20%mol de clorotrifluoroetileno;

- 30 (III-3) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 60 a 95%mol de fluoruro de vinilideno, 0 a 30%mol de tetrafluoroetileno y 5 a 30%mol de hexafluoropropileno; y

(III-4) un copolímero obtenido mediante la polimerización de al menos 15 a 60%mol de fluoruro de vinilideno, 35 a 80%mol de tetrafluoroetileno y 5 a 30%mol de hexafluoropropileno.

- 35 La fluororresina 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.

El término "grupo carbonilo" en la presente memoria significa un grupo divalente de carbono que está constituido por un enlace doble de carbono-oxígeno y se tipifica mediante  $-C(=O)-$ . El grupo funcional reactivo que tiene el grupo carbonilo puede ser cualquier grupo y los ejemplos de este incluyen aquellos que tienen un grupo carbonilo como parte de la estructura química, tal como un grupo carbonato, un grupo haluro carboxílico (grupo halógenoformilo), un grupo formilo, un grupo carboxilo, un enlace éster ( $-C(=O)O-$ ), un enlace anhídrido ácido ( $-C(=O)O-C(=O)-$ ), 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 ( $NH_2-C(=O)-C(=O)-$ ).

- 45 El/los átomo(s) de hidrógeno acoplados con el/los átomo(s) de nitrógeno en el grupo amida, el grupo imida, el enlace uretano, el grupo carbamoilo, el grupo carbamoiloxi, el grupo ureido, el grupo oxamoilo y otros se puede(s) reemplazar por un grupo hidrocarburo tal como un grupo alquilo.

- 50 Para una introducción fácil del grupo y la resistencia al calor adecuada y buena unión a una temperatura relativamente baja de la fluororresina, el grupo funcional reactivo es preferiblemente un grupo amida, un grupo carbamoilo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonato, un grupo haluro carboxílico o un enlace anhídrido ácido, más preferiblemente, un grupo amida, un grupo carbamoilo, un grupo hidroxilo, un grupo carbonato, un grupo haluro carboxílico o un enlace anhídrido ácido.

- 5 La fluororresina se puede producir mediante cualquier método de polimerización conocido convencionalmente tal como polimerización por suspensión, polimerización por disolución, polimerización por emulsión o polimerización a granel. Las condiciones de polimerización tales como temperatura y presión y si se usa o no un iniciador de polimerización y otros aditivos se pueden ajustar de manera adecuada según la composición y la cantidad de fluororresina.
- 10 La fluororresina preferiblemente tiene un peso molecular dentro de un intervalo que posibilita la formación de la fluororresina a no más que la temperatura de descomposición térmica y posibilita que el laminado resultante ejerza buena resistencia a la permeación de combustible originado a partir de la fluororresina. El índice de fluidez (MFR), usado como indicador del peso molecular, a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 400°C, que es un intervalo de temperatura de moldeo para la fluororresina habitual, es preferiblemente 0,5 a 100 g/10 min. El MFR en la presente memoria es un valor obtenido mediante el método de medición de MFR descrito más adelante.
- 15 El MFR se mide, por ejemplo, a 297°C cuando la fluororresina es el polímero (I-1), a 265°C cuando la fluororresina es el polímero (I-2), a 372°C cuando la fluororresina es el polímero (II-1), a 372°C cuando la fluororresina es el polímero (II-2), a 372°C cuando la fluororresina es el polímero (II-3), a 297°C cuando la fluororresina es el polímero (II-4), o a 297°C cuando la fluororresina es el copolímero (III). El MFR se puede determinar al medir el peso (g) del polímero que fluye desde una boquilla (diámetro: 2 mm, longitud: 8 mm) por unidad de tiempo (10 minutos) bajo una carga de 5 kg usando un indexador de fusión (Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.).
- 20 La fluororresina puede tener cualquier punto de fusión, y el punto de fusión es preferiblemente 160°C a 330°C, más preferiblemente, 160°C a 260°C. El punto de fusión de la fluororresina se determina como una temperatura correspondiente al valor máximo en la curva de calor de fusión obtenida al calentar la resina a un índice de 10°C/min usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) (Seiko Instruments Inc.).
- 25 La capa de fluororresina (B) en la presente invención puede contener una de estas fluororresinas o puede contener dos o más de estas.
- 30 Cuando la fluororresina es un polímero perhalo, se puede proporcionar mejor resistencia química y permeabilidad de combustible más baja. El polímero perhalo es un polímero en el que todos los átomos de carbono que constituyen la cadena principal del polímero están acoplados con átomos de halógeno.
- La capa de fluororresina (B) puede contener, además, cualquier carga, tal como polvo inorgánico, fibras de vidrio, polvo de carbono, fibras de carbono u óxidos metálicos según el propósito y la aplicación de esta en la medida en que no se afecte el rendimiento de esta.
- 35 Por ejemplo, para bajar mucho la permeabilidad de combustible, se pueden agregar minerales viscosos lamelares de tipo esmectita, tales como montmorilonita, beidelita, saponita, nontronita, hectoritea, sauconita y estevensita, y minerales lamelares finos con relación de aspecto alta, tales como mica.
- 40 Para impartir conductividad, se puede agregar una carga conductora. Se puede usar cualquier carga conductora y los ejemplos de esta incluyen polvo o fibra de sustancia simple conductora tal como metal o carbono; polvo de un compuesto conductor tal como óxido de zinc; y polvo cuya superficie se somete a tratamiento que imparte conductividad. En el caso de agregar una carga conductora, preferiblemente se forman gránulos con la carga por amasado con fusión por adelantado.
- 45 El polvo o fibra de sustancia simple conductora puede ser cualquier polvo o fibra, y los ejemplos de estos incluyen polvo de metal tal como cobre o níquel; fibra de metal tal como hierro o acero inoxidable; y negro de carbono, fibra de carbono y fibrilla de carbono descrita en JP H03-174018 A.
- El polvo cuya superficie se somete a tratamiento que imparte conductividad se obtiene al somete la superficie de polvo no conductor tal como perlas de vidrio o polvo de óxido de titanio a tratamiento que imparte conductividad.
- El tratamiento que imparte conductividad sobre la superficie se puede llevar a cabo mediante cualquier método y los ejemplos de este incluyen deposición de metal y deposición por reducción química.
- El negro de carbono se usa de manera adecuada entre las cargas conductoras indicadas anteriormente por las ventajas de rentabilidad y prevención de almacenamiento de carga eléctrica estática.
- 50 La composición de fluororresina que contiene una carga conductora preferiblemente tiene una resistividad de volumen de  $1 \times 10^0$  a  $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . El límite inferior de esta es más preferiblemente  $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  y el límite superior de esta es más preferiblemente  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ .
- Además de la carga, se pueden agregar opcionalmente otros aditivos tales como estabilizadores térmicos, agentes de refuerzo, absorbedores de rayos ultravioletas y pigmentos.

(Laminado)

En el laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) puede tener cualquier espesor, y el espesor de esta es preferiblemente 100  $\mu\text{m}$  o mayor, por ejemplo. El límite superior del espesor de la capa de fluorocaucho (A) es 5000  $\mu\text{m}$ , por ejemplo.

- 5 La capa de fluororresina (B) puede tener cualquier espesor, y el espesor de esta es preferiblemente 10  $\mu\text{m}$  o mayor, por ejemplo. El límite superior del espesor de la capa de fluororresina (B) es 1000  $\mu\text{m}$ , por ejemplo.

10 El laminado de la presente invención preferiblemente tiene una resistencia de adhesión intercapa inicial de 10 N/cm o mayor. El laminado que tiene una resistencia de adhesión intercapa inicial de 10 N/cm o mayor de manera ventajosa tiene menos probabilidad de causar un cizallamiento en la vulcanización en forma de anillo tórico o una manguera con una forma específica y descamación incluso si se aplica un impacto.

Dado que el laminado de la presente invención tiene la configuración mencionada anteriormente, el laminado puede tener una resistencia de adhesión intercapa inicial dentro del intervalo indicado anteriormente. La resistencia de adhesión intercapa inicial es más preferiblemente 15 N/cm o más alta, aún más preferiblemente, 20 N/cm o más alta.

15 La resistencia de adhesión intercapa inicial es un valor promedio calculado a partir de los datos ( $N = 3$ ) obtenidos al medir una resistencia de adhesión mediante una prueba de descamación a una de velocidad de deformación de 50 mm/min a 25°C de acuerdo con JIS K 6256 (prueba de adhesión de vulcanizado de caucho).

En el laminado de la presente invención, la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B) se unen preferiblemente por vulcanización. Dicho laminado se puede obtener al apilar la capa de fluorocaucho no vulcanizada (A) y la capa de fluororresina (B), y después vulcanizar las capas.

20 La vulcanización se puede llevar a cabo mediante cualquier método de vulcanización conocido convencionalmente para composiciones de fluorocaucho en condiciones de vulcanización conocidas convencionalmente. Los ejemplos del método incluyen un método de vulcanizar un laminado de la capa de fluorocaucho no vulcanizada y la capa de fluororresina durante un tiempo prolongado, y un método de calentar un laminado de la capa de fluorocaucho no vulcanizada y la capa de fluororresina en un tiempo relativamente corto como pretratamiento (también se produce vulcanización en esta etapa), y después vulcanizar el laminado durante un tiempo prolongado.

25 Se prefiere entre estos el método de calentar un laminado de la capa de fluorocaucho y la capa de fluororresina no vulcanizadas en un tiempo relativamente corto como pretratamiento y después vulcanizar el laminado durante un tiempo prolongado. Esto se debe a que el método proporciona sin inconvenientes una unión estrecha entre la capa de fluorocaucho y la capa de fluororresina en el pretratamiento, y la capa de fluorocaucho se vulcaniza en el pretratamiento y, por lo tanto, la forma de esta se estabiliza, de manera que se puede seleccionar un método para sostener el laminado en la siguiente vulcanización entre cualquiera de diversos métodos.

Las condiciones de pretratamiento pueden ser cualesquiera condiciones. El pretratamiento preferiblemente se lleva a cabo a 140°C a 180°C durante 10 segundos a 10 horas usando vapor, una prensa, un horno, un baño de aire, radiación infrarroja o microondas, o mediante vulcanización bajo plomo.

35 Las condiciones del tratamiento térmico (tratamiento térmico después del pretratamiento o tratamiento térmico sin el pretratamiento) pueden ser cualquiera de las condiciones habituales. El tratamiento térmico preferiblemente se lleva a cabo a 140°C a 350°C durante 1 minuto a 100 horas usando vapor, una prensa, un horno, un baño de aire, radiación infrarroja o microondas, o mediante vulcanización bajo plomo. El tratamiento térmico más preferiblemente se lleva a cabo a 150°C a 300°C durante 5 minutos a 40 horas. La temperatura del tratamiento térmico puede ser una temperatura no mayor que el punto de fusión de la fluororresina, y el tratamiento térmico preferiblemente se lleva a cabo a 150°C o más alta y no más alta que el punto de fusión de la fluororresina.

Según se describió anteriormente, dado que el laminado de la presente invención se puede unir por vulcanización a una temperatura no más alta que el punto de fusión de la fluororresina, se garantiza la unión firme incluso cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas más bajas.

45 La capa de fluorocaucho no vulcanizada y la capa de fluororresina se pueden apilar mediante cualquiera de un método de preparar una capa de fluorocaucho no vulcanizada y una capa de fluororresina por separado y después apilar las capas mediante, por ejemplo, compresión; un método de preparar y apilar simultáneamente una capa de fluorocaucho no vulcanizada y una capa de fluororresina; y un método de aplicar una fluororresina a una capa de fluorocaucho no vulcanizada para formar una capa de fluororresina.

50 En el método de preparar una capa de fluorocaucho no vulcanizada y una capa de fluororresina por separado y después apilar las capas mediante, por ejemplo, compresión, se pueden moldear una fluororresina y una composición de fluorocaucho mediante el mismo método de moldeo o se pueden moldear mediante diferentes métodos de moldeo.

La capa de fluorocaucho no vulcanizada se puede obtener al conformar la composición de fluorocaucho en cualquier

forma tal como una lámina o tubo mediante moldeo por compresión en caliente, moldeo por transferencia, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por calandrado o aplicación.

5 La capa de fluororresina se puede formar mediante, por ejemplo, moldeo por compresión en caliente, moldeo por extrusión con fusión, moldeo por inyección o aplicación (incluido recubrimiento con polvo). El moldeo se puede lograr al usar cualquier dispositivo de moldeo usado comúnmente para fluororresina, tal como un dispositivo de moldeo por inyección, un dispositivo de moldeo por soplado, un dispositivo de moldeo por extrusión o cualquier dispositivo para recubrimiento, y se puede producir un laminado que tiene cualquier forma tal como una lámina o tubo. Para una excelente productividad, se prefiere el moldeo por extrusión con fusión.

10 Los ejemplos del método de preparar y apilar simultáneamente una capa de fluorocaucho no vulcanizada y una capa de fluororresina incluyen un método de moldear y simultáneamente apilar la composición de fluorocaucho para proporcionar una capa de fluorocaucho no vulcanizada y la fluororresina para proporcionar una capa de fluororresina mediante moldeo por compresión multicapa, moldeo por transferencia multicapa, moldeo por extrusión multicapa, moldeo por inyección multicapa o retorsión. En este método, la capa de fluorocaucho no vulcanizada y la capa de fluororresina se apilan simultáneamente. Por lo tanto, el método no requiere una etapa de unir estrechamente la  
15 la capa de fluorocaucho no vulcanizada y la capa de fluororresina, y es adecuado para lograr una unión firme en la siguiente etapa de vulcanización. Si la unión es insuficiente, se puede llevar a cabo una etapa de unión más estrecha tal como envoltura.

(Estructura de capas del laminado)

20 El laminado de la presente invención puede tener una estructura de bicapa de la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B), o puede tener una estructura en la que la capa de fluorocaucho (A) se apila sobre ambos lados de la capa de fluororresina (B), o en la que la capa de fluororresina (B) se apila sobre ambos lados de la capa de fluorocaucho (A).

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

25 Alternativamente, el laminado puede tener una estructura de multicapa de tres o más capas en la que la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B), y otra capa de polímero (C) se unen entre sí, o una estructura en la que una capa de polímero (D) se apila sobre uno o ambos lados de la estructura de tricapa de la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y otra capa de polímero (C) unidas entre sí. La capa de polímero (C) y la capa de polímero (D) pueden ser iguales o diferentes entre sí.

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

35 Las capas de polímero (C) y (D) pueden ser capas de caucho (C1) y (D1), respectivamente, distintas de la capa de fluorocaucho (A). Las capas de caucho (C1) y (D1) pueden ser capas de caucho libres de flúor (C1a) y (D1a), respectivamente, formadas a partir de un caucho libre flúor, por ejemplo. El caucho libre de flúor se prefiere debido a la buena resistencia al frío y la excelente rentabilidad. La capa de caucho libre de flúor (C1a) y la capa de caucho libre de flúor (D1a) se pueden formar a partir del mismo caucho libre de flúor, o se pueden formar a partir de diferentes cauchos libres de flúor.

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

40 Alternativamente, el laminado puede incluir la capa de caucho libre de flúor (D1a) y las capas se pueden apilar en el orden de la capa de caucho libre de flúor (D1a), la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B) y la capa de caucho libre de flúor (C1a), en el orden de la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B), la capa de caucho libre de flúor (D1a) y la capa de caucho libre de flúor (C1a) o en el orden de la capa de fluorocaucho (A), la capa de fluororresina (B), la capa de caucho libre de flúor (C1a) y la capa de caucho libre de flúor (D1a).

45 Los ejemplos específicos del caucho libre de flúor incluyen cauchos de dieno tales como caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), un hidruro de este (HNBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de polibutadieno (BR), caucho natural (NR) y caucho de isopreno (IR), caucho de copolímero de etileno-propileno-termonómero, caucho de silicona, caucho de butilo, caucho de epiclorohidrina, caucho de acrílico, polietileno clorado (CPE), una policombinación de caucho de acrilonitrilo-butadieno y cloruro de vinilo (PVC-NBR), y  
50 caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM). El termonómero del caucho de copolímero de etileno-propileno-termonómero es preferiblemente un monómero que constituye un caucho de dieno tal como caucho natural (NR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de isopreno (IR), caucho de butilo o caucho de cloropreno (CR).

55 Se pueden usar los cauchos preparados al mezclar cualquier de estos cauchos libres de flúor con fluorocaucho en cualquier relación. Para una buena resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia a los agentes atmosféricos y moldeabilidad en extrusión, el caucho libre de flúor es preferiblemente caucho de dieno o caucho de epiclorohidrina. Se prefieren más NBR, HNBR o caucho de epiclorohidrina. La capa de caucho (C1) se forma preferiblemente a partir

de NBR, HNBR o caucho de epíclorohidrina.

5 Para buena resistencia a los agentes atmosféricos y rentabilidad, la capa de caucho (D1) se forma preferiblemente a partir de caucho de acrilonitrilobutadieno, caucho de epíclorohidrina, polietileno clorado (CPE), una policombinación de caucho de acrilonitrilo-butadieno y cloruro de vinilo (PVC-NBR), caucho de etileno-propilenodieno (EPDM), caucho de acrílico o cualquier mezcla de estos. Las composiciones de caucho no vulcanizadas para formar las capas de caucho (C1) y (D1) también pueden contener un agente de vulcanización y cualesquiera otros agentes de combinación.

A continuación, la estructura de capas del laminado de la presente invención se describe en más detalle más adelante.

10 (1) Estructura de bicapa de capa de fluorocaucho(A)/capa de fluororresina (B)

Esta es una estructura básica. Las estructuras convencionales de este tipo sufren insuficiente unión entre una capa de fluorocaucho y una capa de fluororresina y, por lo tanto, apilar la capa de fluororresina (B) y la capa de fluorocaucho (A) requiere tratamiento de la superficie sobre el lado de la resina, aplicación de un adhesivo adicional entre las capas, o fijación de las capas al envolver una película similar a una cinta, lo cual complica las etapas. En la presente invención, la vulcanización conduce a la unión por vulcanización, de manera que se logra una unión químicamente firme entre las capas sin dichas etapas complicadas.

(2) Estructura de tricapa de capa de capa de caucho/capa de fluororresina (B)/capa de caucho

20 Los ejemplos de esta estructura incluyen una estructura de tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A) y una estructura de tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de caucho (C1).

Si se requiere capacidad de sellado, por ejemplo, en el caso de porciones de unión de las tuberías de combustible, la capa de caucho se proporciona preferiblemente sobre ambos lados de la estructura para garantizar la capacidad de sellado. Las capas de caucho de las capas interna y externa pueden ser iguales o diferentes entre sí.

25 En el caso de una estructura de tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/ capa de caucho (C1), la capa de caucho (C1) es preferiblemente una capa formada a partir de caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de acrilonitrilobutadieno hidrogenado, caucho de epíclorohidrina, caucho de acrílico, o una mezcla del caucho de acrilonitrilo-butadieno y el caucho de acrílico.

30 Para mejorar la resistencia química y la baja permeabilidad de combustible, una tubería de combustible puede tener una estructura de tricapa de capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B)/capa de caucho (C1) en la que la capa de caucho (C1) es una capa de fluorocaucho y se usa como capa interna de la tubería.

(3) Estructura de tricapa de capa de resina/capa de fluorocaucho (A)/capa de resina

Los ejemplos de esta estructura incluyen una estructura de tricapa de capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A)/capa de fluororresina (B). Las capas de resina de las capas interna y externa pueden ser iguales o diferentes entre sí.

35 (4) Estructura de tricapa de capa de fluororresina (B)/capa de fluorocaucho (A)/capa de caucho (C1)

(5) Estructura con cuatro o más capas

40 Además de las estructuras de tricapa (2) a (4), cualquiera de la capa de fluorocaucho (A), la capa de caucho (C1) y la capa de resina (B) se pueden apilar adicionalmente según el propósito. Se puede disponer otra capa tal como una lámina metálica, y se puede intercalar una capa adhesiva entre las capas, excluyendo entre la capa de fluorocaucho (A) y la capa de fluororresina (B).

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

Los parámetros tales como los espesores y las formas de las respectivas capas se pueden seleccionar de manera adecuada según el propósito y forma de uso, por ejemplo.

45 Para mejorar la resistencia a la presión, se puede proporcionar de manera adecuada una capa de refuerzo de un hilo de refuerzo, por ejemplo.

50 El laminado de la presente invención tiene una excelente baja permeabilidad de combustible, así como excelente resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al aceite de combustible, resistencia anticongelamiento, resistencia al vapor, resistencia a los agentes atmosféricos y resistencia al ozono. Además, el laminado es suficientemente tolerante para su uso en condiciones severas y, por lo tanto, se puede usar en diversas aplicaciones.

Por ejemplo, el laminado tiene propiedades adecuadas para cuerpos propulsores, sistemas de transmisión principal, sistemas de tren de válvulas, sistemas de lubricación y enfriamiento, sistemas de combustible y sistema de admisión y escape de motores de automóviles, sistemas de transmisión de sistemas de línea motriz, sistemas de dirección y sistemas de frenos de chasis, y juntas, sellos tales como empaquetaduras de no contacto o contacto (p. ej., empaquetaduras de autosellado, aros de pistón, empaquetaduras de anillo partido, sellos mecánicos, retenes para aceite), fuelles, diafragmas, mangueras, tubos y cables eléctricos, que se requiere que tengan resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al aceite combustible, resistencia anticongelamiento y resistencia al vapor, de partes eléctricas básicas de equipo eléctrico, partes eléctricas de sistemas de control y accesorios de equipos eléctricos.

Específicamente, el laminado se puede usar en las siguientes aplicaciones:

10 juntas tales como juntas de culata de cilindro, juntas de cubierta de culata de cilindro, empaquetaduras de sumidero y juntas generales, tales como juntas tóricas, empaquetaduras y juntas de cubierta de correa de sincronización, y mangueras tales como mangueras de control, de cuerpos propulsores, cauchos antivibración de montajes de motor, y sellantes para válvulas de alta presión en sistemas de almacenamiento de hidrógeno;

sellos de ejes tales como sellos de eje del cigüeñal y sellos de eje de levas de sistemas de transmisión principales;

15 sellos de vástago de válvula tales como válvulas de motores de sistemas de tren de válvulas;

mangueras de enfriamiento de aceite de motor de enfriadores de aceite de motor, mangueras de retorno de aceite, juntas de sellos, mangueras de agua usadas alrededor de los radiadores y mangueras de aceite de bomba de vacío de bombas de vacío, de sistemas de lubricación y enfriamiento; y

20 sellos para aceite, diafragmas y válvulas de bombas de combustible, mangueras de combustible tales como mangueras de carga (cuello), mangueras de suministro de combustible, mangueras de retorno de combustible y mangueras de vapor (evaporador), mangueras dentro del tanque, sellos de carga, empaquetaduras de tanque y montajes de bomba de combustible dentro del tanque de tanques de combustible, cuerpos de tubería y juntas tóricas conectoras de tuberías de combustible, anillos amortiguadores de inyector, anillos de sello de inyector, juntas tóricas de inyector, diafragmas reguladores de presión y válvulas de retención de sistemas de inyección de combustible, pétalos de válvula de aguja, pistones de bomba de acelerador, juntas de brida y mangueras de control de carburadores, y asientos de válvula y diafragmas de sistemas de control de aire combinados (CAC) en sistemas de combustible. En particular, el laminado es adecuado para mangueras de combustible y mangueras dentro del tanque de tanques de combustible.

30 El laminado también puede usarse en las siguientes aplicaciones: empaquetaduras de colector de admisión y empaquetaduras de colector de escape, diafragmas, mangueras de control, y mangueras de control de emisión de sistemas de recirculación de gas de escape (EGR, por sus siglas en inglés), diafragmas de BPT, láminas de válvula preventiva después de quemadura de válvulas AB, empaquetaduras de cuerpo de regulador de reguladores, mangueras de aceite de turbo (suministro), mangueras de aceite de turbo (retorno), mangueras de aire de turbo, mangueras de intercambiador térmico y sellos de eje de turbina de turbocompresores, de sistemas de admisión y escape;

35 sellos de cojinete relacionados con la transmisión, sellos de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras, y mangueras de convertidor de par, y mangueras de aceite de engranajes, mangueras de ATF, juntas tóricas y empaquetaduras de AT, de sistemas de transmisión;

mangueras de aceite de dirección asistida de sistemas de dirección;

40 sellos de aceite, juntas tóricas, empaquetaduras, mangueras de fluido de freno, válvulas de aire, válvulas de vacío y diafragmas de servos de vacío, tazas del pistón (tazas de caucho) de cilindros maestros, sellos de calibres y fundas, de sistemas de frenos;

aislantes y fundas de cables eléctricos (arneses) y tubos de partes que sostienen arneses de partes eléctricas básicas;

45 materiales de cubierta para líneas de sensores de partes eléctricas de sistemas de control; y

juntas tóricas, empaquetaduras y mangueras de aire acondicionado de acondicionadores de aire de automóviles, y escobillas de limpiaparabrisas, que son las partes externas, de accesorios de equipo eléctrico.

50 Además del campo de los automóviles, el laminado de la presente invención se puede usar de manera adecuada en las siguientes aplicaciones empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, otros sellantes, diafragmas y válvulas resistentes a aceite, resistentes a químicos, resistentes al calor, resistentes al vapor o resistentes a agentes atmosféricos en un medio de transporte, tal como una embarcación o aeronave; empaquetaduras, juntas tóricas, sellantes, diafragmas, válvulas, mangueras, rodillos, tubos, recubrimientos y revestimientos resistentes a químicos similares en plantas químicas; mangueras y juntas en el campo del tratamiento químico; empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, sellantes, correas, diafragmas, válvulas, rodillos y tubos similares en equipos de plantas de

5 alimentos y dispositivos relacionados con alimentos (incluidos utensilios domésticos); empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, sellantes, diafragmas, válvulas y tubos similares en equipos de plantas de energía nuclear; empaquetaduras, juntas tóricas, mangueras, sellantes, diafragmas, válvulas, rodillos, tubos, revestimientos, mandriles, cables eléctricos, uniones flexibles, correas, placas de caucho y burletes para ventanas en equipo de OA y piezas industriales generales; y palas de rodillos de fotocopiadoras de papel normales. Por ejemplo, los materiales de caucho de respaldo de diafragmas de PTFE tienen escasa lubricación y, por lo tanto, se desgastan o rompen durante el uso. En cambio, el laminado de la presente invención puede resolver dichos problemas y, por lo tanto, su uso es más adecuado.

10 En el caso de los sellantes de caucho relacionados con alimentos, existe la absorción de olores de sellantes de caucho convencionales y la contaminación de alimentos por chips de caucho. En cambio, el laminado de la presente invención puede resolver dichos problemas y, por lo tanto, su uso es más adecuado. En el caso de aplicaciones médicas y químicas, los materiales de caucho usado como sellantes para tubos que usan disolventes de sellantes de caucho se hinchan de manera poco ventajosa mediante el disolvente. En cambio, el laminado de la presente invención puede resolver dichos problemas porque el caucho está cubierto con resina. El laminado de la presente invención se puede usar para proteger materiales de caucho usado en, por ejemplo, contenedores o jeringas para sustancias químicas. En campos industriales generales, el laminado se puede usar de manera adecuada para rodillos de caucho, juntas tóricas, empaquetaduras y sellantes para mejorar la resistencia, lubricación, resistencia química y permeabilidad de materiales de caucho. En particular, el laminado se puede usar de manera adecuada para empaquetar baterías de ion de litio porque el laminado mantiene la resistencia química y la capacidad de sellado simultáneamente. Además, el laminado se puede usar de manera adecuada en aplicaciones que requieren capacidad de deslizamiento con baja fricción.

15 Además, el laminado de la presente invención se puede usar de manera adecuada en el campo semiconductor. Por ejemplo, el laminado se puede usar de manera adecuada para dispositivos de fabricación semiconductores y partes alrededor de sustancias químicas semiconductoras. El laminado de la presente invención se puede usar de manera adecuada para sellantes para procesos de fabricación semiconductores porque el fluorocaucho no contiene metales ni partículas inorgánicas. Por ejemplo, el laminado de la presente invención se puede usar de manera adecuada para juntas tóricas para válvulas de compuerta, juntas tóricas para ventanas de cuarzo, juntas tóricas para cámaras, juntas tóricas para compuertas, juntas tóricas para recintos campana, juntas tóricas para acoplamientos, juntas tóricas para bombas, juntas tóricas para dispositivos de control de gas semiconductores, y sellantes tales como otras juntas tóricas, anillos cuadrados, juntas, empaquetaduras, sellos para aceite, sellos para cojinetes, sellos de bores, diafragmas y retenes para aceite. En particular, el laminado de la presente invención es útil como sellante para válvula de compuerta porque el laminado tiene rendimiento de sellado dinámico tal como resistencia a la abrasión o no adhesión.

20 Además, el laminado de la presente invención se usa de manera adecuada para cintas transportadoras y correas de transmisión porque el laminado tiene resistencia a la abrasión y lubricación.

El laminado se usa particularmente de manera adecuada como sellante (en particular, una junta tórica), un tubo o una manguera.

25 En otras palabras, el laminado es preferiblemente un sellante, un tubo o una manguera. El laminado se puede usar de manera adecuada para partes, entre ellas sellantes, que requieren resistencia química y baja capacidad de deslizamiento. Para buena resistencia a combustible y baja permeabilidad a combustible, el laminado se puede usar de manera adecuada como tubería o manguera para combustible para automóviles entre otros tubos. Los portapiezas y tuberías para combustible usados en el campo semiconductor se pueden producir mediante un método común y el método no está limitado.

30 En particular, el laminado es preferiblemente un sellante para procesos de fabricación semiconductores o una manguera de tubería de combustible.

### Ejemplos

La presente invención se describirá más específicamente a continuación en la presente memoria con referencia, pero sin limitarse a, ejemplos.

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

50 (1) Composición del polímero

La composición del polímero se determinó mediante análisis por  $^{19}\text{F}$ -NMR.

(2) Punto de fusión:

55 El pico de fusión se registró con un índice creciente de temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  mediante el uso de un dispositivo de DSC (Seiko Instruments Inc.), y la temperatura correspondiente al valor máximo se definió como el punto de fusión.

(3) Índice de fluidez (MFR)

El peso (g) del polímero que fluye desde una boquilla (diámetro: 2 mm, longitud: 8 mm) por unidad de tiempo (10 minutos) se determinó mediante el uso de un indexador de fusión (Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.).

5 La medición se llevó a cabo a 265°C y 5 kg de carga sobre la fluororresina (1) y a 372°C y 1,2 kg de carga sobre el PTFE de bajo peso molecular.

(4) Viscosidad de Mooney

La viscosidad de Mooney se determinó de conformidad con ASTM D 1646.

Aparato de medición: MV2000E, ALPHA TECHNOLOGIES

Velocidad de rotación del rotor: 2 rpm

10 Temperatura de medición: 100°C

(5) Tamaño de partícula promedio del PTFE de bajo peso molecular

15 El tamaño de partícula promedio se obtuvo como el tamaño de partícula correspondiente a un valor de 50% del volumen acumulado en la distribución de tamaño de partícula determinada usando un analizador de distribución de tamaño de partícula de tipo de difracción de láser (por ejemplo, un producto de Japan Laser Corporation) a una presión de 0,1 MPa y un tiempo de medición de tres segundos sin impacto en cascada.

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

- Fluororresina (1) (nombre comercial: RP5000, Daikin Industries, Ltd.) (Punto de fusión 195°C)

- Fluorocaucho (1) (nombre comercial: G801, Daikin Industries, Ltd.)

(Aditivo)

20 - PTFE de bajo peso molecular (tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno = 99,86/0,14 (relación de %p.)), MFR = 1,37 g/10 min (temperatura 372°C, carga 1,2 kg), tamaño de partícula promedio 5,5 µm

- Compuesto multifuncional (nombre comercial: isocianurato de trialilo (TAIC), Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.)

- Agente de vulcanización de peróxido (nombre comercial: PERHEXA 25B, NOF Corporation)

- Negro de carbono MT (nombre comercial: Thermax N-990, Cancarb Ltd.)

25 Ejemplo 1

(Producción de lámina de fluororresina)

La fluororresina (1) se prensó a 280°C durante 10 minutos con un espaciador colocado de manera que se proporcionase una lámina con un espesor de 150 µm (0,15 mm). De este modo, se obtuvo una lámina de fluororresina.

30 (Producción de lámina de fluorocaucho (composición de fluorocaucho))

Los materiales que se muestran en la Tabla 1 se amasaron usando un rodillo abierto de 8 pulgadas. De esta manera, se obtuvo una composición de fluorocaucho similar a una lámina (lámina de fluorocaucho) con un espesor de aproximadamente 3 mm.

(Producción del laminado)

35 La lámina de fluorocaucho que tiene un espesor de aproximadamente 3 mm y la lámina de fluororresina que tiene un espesor de aproximadamente 0,15 mm se apilaron con una película de fluororresina (espesor de 10 µm) que tiene un ancho de aproximadamente 50 mm intercalada entre estas en una porción de extremo. A continuación, la pila se pretrató con prensado a una presión de 300 kgf/cm<sup>2</sup> a 170°C durante 10 minutos, y después se enfrió hasta temperatura ambiente. De esta manera, se obtuvo un laminado pretratado que tiene un espesor de 2 mm. El laminado pretratado se trató con calor en un horno de calentamiento a 250°C durante 2 horas o en un horno de calentamiento a 180°C durante 4 horas. De esta manera, se obtuvo un laminado similar a una lámina unido por vulcanización.

40 Ejemplos 2 y 3 y ejemplos comparativos 1 a 4

45 Los materiales que se muestran en la Tabla 1 se amasaron usando un rodillo abierto de 8 pulgadas. De esta manera, se obtuvo un fluorocaucho similar a una lámina con un espesor de aproximadamente 2 mm y a continuación

se obtuvo un laminado similar a una lámina como en el Ejemplo 1.

(Evaluación de la unión)

5 El laminado obtenido se cortó en tres conjuntos de muestras de cinta (10 mm de ancho x 40 mm de longitud) cada una con un agarre que fue la parte donde se descamó la lámina de fluororresina. La resistencia de adhesión de cada muestra se midió mediante una prueba de descamación a una de velocidad de deformación de 50 mm/min a 25°C mediante el uso de un autógrafa (Shimadzu Corporation, AGS-J 5 kN) de acuerdo con el método descrito en JIS K 6256 (prueba de adhesión de vulcanizado de caucho). Se calculó el valor promedio de los datos obtenidos (N = 3). Además, el modo de descamación se observó y evaluó en función de los siguientes criterios. Buena: Se produjo 10 daño del material de la capa de fluororresina o la capa de fluorocaucho en la interfaz del laminado que no permitió la descamación.

Mala: Se produjo descamación en la interfaz del laminado.

(Evaluación de la capacidad de procesamiento por rodillo)

15 Se evaluó visualmente el estado del compuesto (masa) durante el amasado mediante el uso de un rodillo abierto de 8 pulgadas. Buena: El fluorocaucho tomó forma de compuesto sin inconvenientes y exhibió aireación favorable incluso cuando contenía aditivos.

Mala: El fluorocaucho que contenía aditivos demoró una o más horas para tomar forma de compuesto.

(Evaluación de la resistencia a la abrasión)

20 El lado de la lámina de fluorocaucho (capa de fluorocaucho) del laminado resultante se sometió a evaluación de resistencia a la abrasión de acuerdo con JIS K 7204 y la pérdida de abrasión se determinó en las condiciones de los discos abrasivos: H-22, carga: 1 kg x 2, cantidad de revoluciones: 1000, velocidad de rotación: 60 rpm.

Buena: La pérdida de abrasión después de la prueba fue menor que 0,06 g. Media: La pérdida de abrasión después de la prueba no fue menor que 0,06 g, pero menor que 0,10 g.

Mala: La pérdida de abrasión después de la prueba no fue menor que 0,10 g.

[Tabla 1]

Tipo de agente de combinación de la composición de fluorocaucho	Material	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Polímero base	G801 (partes en masa)	100	100	100	100	100	100	100
Compuesto multifuncional (partes en masa)	TAIC (partes en masa)	15	9	7	4	15	7	4
Agente de vulcanización	PERHEXA 25B (partes en masa)	3	3	3	3	3	3	1,5
PTFE de bajo peso molecular	PTFE de bajo peso molecular (partes en masa)	30	30	30	30	-	-	-
Carbono	Negro de carbono MT (partes en masa)	-	-	-	-	-	-	20
	Total (partes en masa)	148	142	140	137	118	110	125,5
Unión (con respecto a RP5000) Condiciones de vulcanización [170°C x 10 min — 250°C x 2 h]	Modo de descamación	Buena	Buena	Buena	Malo	Malo	Malo	Malo
	Resistencia de adhesión (N/cm)	37	38	36	<1	6	<1	<1
Unión (con respecto a RP5000) Condiciones de vulcanización [170°C x 10 min — 180°C x 4 h]	Modo de descamación	Buena	Buena	Buena	Malo	Malo	Malo	Malo
	Resistencia de adhesión (N/cm)	27	30	31	<1	9	<1	<1
Resistencia a la abrasión	Resistencia a la abrasión	Buena	Buena	Buena	Buena	Media	-	Mala
	Pérdida de abrasión (g)	0,038	0,039	0,040	0,042	0,062	-	0,126
Capacidad de procesamiento por rodillo		Buena	Buena	Buena	Buena	Mala	Mala	Buena

La resistencia a la abrasión se comparó con la resistencia a la abrasión del fluorocaucho en el Ejemplo comparativo 4 que tiene relativamente buena resistencia a la abrasión. Como resultado, según se muestra en la Tabla 1, la resistencia a la abrasión de los fluorocauchos que contienen el PTFE de bajo peso molecular y una cantidad aumentada del compuesto multifuncional se potenció notablemente.

**5 Aplicabilidad industrial**

El laminado de la presente invención se puede usar de manera adecuada como, por ejemplo, mangueras para combustible, retén para aceite, juntas tóricas, empaquetaduras y sellantes para procesos de fabricación semiconductores.

## REIVINDICACIONES

1. Un laminado que comprende:
  - una capa de fluorocaucho (A) formada a partir de una composición de fluorocaucho que contiene un fluorocaucho, un politetrafluoroetileno (PTFE) de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio numérico de  $\leq 600.000$ , y en una cantidad de  $\geq 5$  partes en peso (pbw) por 100 pbw del fluorocaucho, un compuesto multifuncional; y
  - apilada sobre la capa (A), una capa de fluororresina (B).
2. El laminado de la reivindicación 1, en donde la composición de fluorocaucho contiene 5-100 pbw del PTFE de bajo peso molecular por 100 pbw del fluorocaucho.
3. El laminado de la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto multifuncional es al menos uno de los compuestos que contienen dos o más enlaces dobles, compuestos de poliamina, compuestos de polihidroxi y compuestos de politol.
4. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el fluorocaucho es al menos uno de copolímeros de fluoruro de vinilideno (VdF)/hexafluoropropileno (HFP), copolímeros de VdF/HFP/tetrafluoroetileno (TFE), copolímeros de TFE/propileno, copolímeros de TFE/propileno/VdF, copolímeros de etileno/HFP, copolímeros de etileno/HFP/VdF, copolímeros de etileno/HFP/TFE, copolímeros VdF/TFE/perfluoro(alquil vinil éter), copolímeros de VdF/clorotrifluoroetileno y copolímeros de VdF/CH<sub>2</sub>=CFR<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> es un grupo fluoroalquilo C1-12 lineal o ramificado.
5. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la capa de fluororresina (B) comprende una fluororresina que es al menos una de un copolímero (I) obtenido mediante la polimerización de al menos TFE y etileno; un copolímero (II) obtenido mediante la polimerización de al menos TFE y un compuesto de fórmula CF<sub>2</sub>=CF-R<sup>1</sup> (1) en donde R<sup>1</sup> es CF<sub>3</sub> o OR<sup>2</sup> y R<sup>2</sup> es perfluoroalquilo C1-5; y un copolímero (III) obtenido mediante la polimerización de al menos VdF.
6. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la composición de fluorocaucho contiene un agente de vulcanización de peróxido.
7. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la capa (A) tiene una pérdida de abrasión determinada según la prueba de desgaste especificada en JIS K 7204 de  $\leq 0,10$  g.
8. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la capa (A) se apila sobre ambos lados de la capa (B).
9. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la capa (B) se apila sobre ambos lados de la capa (A).
10. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende, además, una capa de caucho libre de flúor (C1a), en donde las capas se apilan en el orden (A), (B), (C1a).
11. El laminado de la reivindicación 10, que comprende, además, una capa de caucho libre de flúor (D1a), en donde las capas se apilan en el orden (D1a), (A), (B), (C1a); en el orden (A), (B), (D1a), (C1a); o en el orden (A), (B), (C1a), (D1a).
12. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la capa (A) y la capa (B) se unen por vulcanización entre sí.
13. El laminado de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que es un sellante para procesos de fabricación semiconductores o una manguera de tubería para combustible.