

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 263**

51 Int. Cl.:

B32B 25/14 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2015 PCT/JP2015/070034**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16009990**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2015 E 15822304 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3165360**

54 Título: **Laminado**

30 Prioridad:

18.07.2014 JP 2014147812

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2020

73 Titular/es:

**ZEON CORPORATION (50.0%)
6-2, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8246, JP y
DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**EMORI, NOBUYOSHI;
ARAKAWA, TAKANORI;
TAKEMURA, KOUHEI y
IRIE, SADASHIGE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 745 263 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 laminados.

5 Técnica anterior

Los cauchos fluorados muestran una resistencia química, una resistencia a los disolventes, y una resistencia al calor excelentes y, por lo tanto, se utilizan ampliamente en diversos campos, tales como la industria del automóvil, la industria de semiconductores, y la industria química. En la industria del automóvil, por ejemplo, los cauchos fluorados se utilizan para mangueras y selladores de motores y sus periféricos, de sistemas de AT, y de sistemas de combustible y sus periféricos.

Aunque los cauchos fluorados muestran excelentes propiedades como se mencionó anteriormente, son mucho mayor costosos que los materiales de caucho comunes. Por lo tanto, la producción de mangueras u otras piezas a partir de caucho fluorado solo es muy costosa.

Esta situación dio lugar a una técnica conocida en la que las mangueras y los selladores no se conforman a partir de un caucho fluorado solo, sino a partir de un laminado de una capa de caucho fluorado y otra capa de caucho. Aun así, los cauchos fluorados son difíciles de unir a otro caucho. Por lo tanto, se proponen diversas técnicas para mejorar la adhesividad.

El documento de patente 1 describe que, en la producción de un laminado a partir de una capa de caucho fluorado y una capa de copolímero a base de dieno conjugado con nitrilo insaturado, una capa de copolímero a base de dieno conjugado con nitrilo insaturado hidrogenado, o una capa de caucho de epiclorhidrina, se utiliza ventajosamente como un aditivo una composición que contiene una sal de organofosfonio o una sal de organoamonio, que se añade a la capa de copolímero a base de dieno conjugado con nitrilo insaturado, a la capa de copolímero a base de dieno conjugado con nitrilo insaturado hidrogenado, o a la capa de caucho de epiclorhidrina, para mejorar la adherencia por vulcanización de dichas capas a la capa de caucho fluorado.

El documento de patente 2 se refiere a un laminado que comprende una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico.

Lista de referencias

- Documentos de patente

El documento de patente 1: JP H09-316238 A

30 El documento de patente 2: EP 1 795 341 A1

Compendio de la invención

- Problema técnico

Aunque se conocen laminados que incluyen una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico unidas entre sí, no se conoce ninguna combinación de una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico en la que las capas están firmemente unidas entre sí incluso a altas temperaturas. Por lo tanto, la presente invención pretende proporcionar un laminado que incluya una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico que estén firmemente unidas entre sí y que no se separen incluso a altas temperaturas.

- Solución al problema

Los autores de la presente invención han realizado estudios para descubrir que una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico se pueden unir firmemente entre sí sólo cuando una composición de caucho fluorado para conformar la capa de caucho fluorado tiene una estructura reticulable de polioliol y el caucho fluorado tiene un índice de acidez específico y contiene un acelerador de la reticulación específico.

Específicamente, la presente invención se refiere a un laminado que incluye una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico, siendo la capa de caucho fluorado un producto reticulado de una composición de caucho fluorado con un caucho fluorado que contiene una unidad de fluoruro de vinilideno reticulable con polioliol, un agente de reticulación de polioliol y un acelerador de la reticulación, siendo el acelerador de la reticulación una sal de fosfonio cuaternario libre de un átomo de cloro, teniendo el caucho fluorado un índice de acidez de 0,20 KOH mg/g o superior.

El acelerador de la reticulación es preferiblemente una sal de fosfonio cuaternario de 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano.

El agente reticulante de poliol es preferiblemente 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano.

La capa de caucho acrílico se conforma preferiblemente a partir de una composición de caucho acrílico que contiene un caucho acrílico y un agente reticulante de amina.

El caucho acrílico contiene preferiblemente un grupo carboxilo.

- 5 El agente reticulante de amina es preferiblemente carbamato de hexametildiamina.

El laminado de la presente invención sirve preferiblemente como manguera de turbocompresor, manguera de interenfriador, manguera de conducto de aire, manguera de admisión de aire, manguera de control de emisiones, manguera de vacío, o manguera de ventilación positiva de cárter.

- Efectos ventajosos de la invención

- 10 Dado que el laminado de la presente invención tiene la configuración anteriormente mencionada, la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico están firmemente unidas entre sí y no se separan incluso a altas temperaturas.

Descripción de las realizaciones

El laminado de la presente invención incluye una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico. A continuación, se describirán los componentes del laminado de la presente invención.

- 15 (Capa de caucho fluorado)

La capa de caucho fluorado se conforma a partir de una composición de caucho fluorado que contiene un caucho fluorado que tiene una unidad de fluoruro de vinilideno (VdF) reticulable con poliol, un agente reticulante de poliol, y un acelerador de la reticulación. La capa de caucho fluorado se obtiene generalmente mediante moldeo y reticulación de la composición de caucho fluorado.

- 20 El caucho fluorado es un caucho fluorado que tiene una unidad de VdF reticulable con poliol. El caucho fluorado se conforma generalmente a partir de un polímero amorfo que contiene un átomo de flúor unido a un átomo de carbono que constituye la cadena principal y que tiene la elasticidad del caucho.

- 25 El caucho fluorado tiene un índice de acidez de 0,20 KOH mg/g o mayor. El caucho fluorado que tiene un índice de acidez dentro del intervalo específico anterior permite una unión firme entre la capa del caucho fluorado y la capa de caucho acrílico. No se han realizado estudios sobre la unión entre el caucho fluorado y el caucho acrílico centrándose en el índice de acidez del caucho fluorado. Sorprendentemente, sin embargo, los estudios sobre el índice de acidez del caucho fluorado realizados por los autores de la presente invención revelaron que el valor de acidez del caucho fluorado contribuye a la adherencia al caucho acrílico. De este modo, se completó la presente invención. El índice de acidez del caucho fluorado es más preferiblemente de 0,25 KOH mg/g o mayor. El límite superior del índice de acidez del caucho fluorado puede ser, por ejemplo, de 2,0 KOH mg/g.

- 30 El índice de acidez se determina mediante la valoración potenciométrica de acuerdo con la norma JIS K0070, excepto que se utiliza una disolución de hidróxido de potasio en etanol de 0,01 mol/L en lugar de una disolución de hidróxido de potasio en etanol de 0,1 mol/L.

- 35 El caucho fluorado es preferiblemente un caucho fluorado que tiene un contenido de flúor del 64% en masa o mayor, más preferiblemente un caucho fluorado que tiene un contenido de flúor del 66% en masa o mayor. El límite superior del contenido de flúor puede ser cualquier valor y es, preferiblemente, del 74% en masa o menor. El caucho fluorado que tiene un contenido de flúor de menos del 64% en masa tiende a dar lugar a una resistencia química, una resistencia al fuelóleo, y una permeabilidad al combustible insuficientes. El contenido de flúor se puede determinar por cálculo a partir de la composición polimérica.

- 40 El caucho fluorado es preferiblemente un copolímero que incluye una unidad de VdF y una unidad copolimerizada derivada de un segundo comonomero.

- 45 El caucho fluorado cumple preferiblemente la condición de que la cantidad de la unidad de VdF sea del 20% en moles o mayor, más preferiblemente del 45% en moles o mayor, aún más preferiblemente del 55% en moles o mayor, con respecto a la suma de los moles de la unidad de VdF y la unidad polimerizada derivada de un segundo comonomero. La cantidad de la unidad de VdF también es preferiblemente del 85% en moles o menor, más preferiblemente del 80% en moles o menor, con respecto a la suma de los moles de la unidad de VdF y la unidad polimerizada derivada de un segundo comonomero.

- 50 El caucho fluorado cumple preferiblemente la condición de que la cantidad de la unidad polimerizada derivada de un segundo comonomero sea del 15% en moles o mayor, más preferiblemente del 20% en moles o mayor, con respecto a la suma de los moles de la unidad de VdF y la unidad polimerizada derivada de un segundo comonomero. La cantidad de la unidad polimerizada derivada de un segundo comonomero también es preferiblemente del 80% en moles o menor, más preferiblemente del 55% en moles o menor, aún más preferiblemente del 45% en moles o menor,

con respecto a la suma de los moles de la unidad de VdF y la unidad polimerizada derivada de un segundo comonomero.

El segundo comonomero puede ser cualquier comonomero copolimerizable con VdF, y entre sus ejemplos se incluyen monómeros que contienen flúor, tales como tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(alquil vinil éteres) (PAVE), clorotrifluoroetileno (CTFE), trifluoroetileno, trifluoroetopropileno, tetrafluoropropileno, pentafluoropropileno, trifluorobuteno, tetrafluoroisobuteno, hexafluoroisobuteno, y fluoruro de vinilo; y monómeros libres de flúor tales como etileno (Et), propileno (Pr), y alquil vinil éteres. Uno de estos monómeros y compuestos se puede utilizar solo o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

Los ejemplos de PAVE incluyen perfluoro(metil vinil éter) (PMVE), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE) y perfluoro(propil vinil éter) (PPVE).

El caucho fluorado es preferiblemente un copolímero que contiene una unidad de VdF y una unidad copolimerizada derivada de un monómero que contiene flúor excluyendo VdF. El caucho fluorado también contiene preferiblemente una unidad copolimerizada derivada de un monómero copolimerizable con VdF y el monómero que contiene flúor.

Los ejemplos del caucho fluorado incluyen copolímeros de VdF/HFP, copolímeros de VdF/TFE/HFP, copolímeros de VdF/CTFE, copolímeros de VdF/CTFE/TFE, copolímeros de VdF/PAVE, copolímeros de VdF/TFE/PAVE, copolímeros de VdF/HFP/PAVE, copolímeros de VdF/TFE/PAVE, copolímeros de VdF/HFP/PAVE, copolímeros de VdF/HFP/TFE/PAVE, copolímeros de VdF/TFE/Pr y copolímeros de VdF/Et/HFP.

Para una unión más firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico, una mejor resistencia al calor, una mejor deformación permanente por compresión, una mejor procesabilidad, y un menor coste, se prefiere entre estos copolímeros al menos uno seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de VdF/HFP, copolímeros de VdF/TFE/HFP, copolímeros de VdF/PAVE, copolímeros de VdF/TFE/PAVE, copolímeros de VdF/HFP/PAVE, y copolímeros de VdF/HFP/TFE/PAVE.

Los copolímeros de VdF/HFP tienen preferiblemente una relación de VdF/HFP de (45 a 85) / (55 a 15) (% en moles), más preferiblemente de (50 a 80) / (50 a 20) (% en moles), aún más preferiblemente de (60 a 80) / (40 a 20) (% en moles).

Los copolímeros de VdF/TFE/HFP tienen preferiblemente una relación de VdF/TFE/HFP de (30 a 80) / (4 a 35) / (10 a 35) (% en moles), más preferiblemente de (45 a 80) / (5 a 20) / (15 a 35) (% en moles).

Los copolímeros de VdF/PAVE tienen preferiblemente una relación de VdF/PAVE de (65 a 90) / (35 a 10) (% en moles).

Los copolímeros de VdF/TFE/PAVE tienen preferiblemente una relación de VdF/TFE/PAVE de (40 a 80) / (3 a 40) / (15 a 35) (% en moles).

Los copolímeros VdF/HFP/PAVE tienen preferiblemente una relación de VdF/HFP/PAVE de (65 a 90) / (3 a 25) / (3 a 25) (% en moles).

Los copolímeros VdF/HFP / TFE / PAVE tienen preferiblemente una relación de VdF/HFP/TFE/PAVE de (40 a 90) / (0 a 25) / (0 a 40) / (3 a 35) (% en moles), más preferiblemente de (40 a 80) / (3 a 25) / (3 a 40) / (3 a 25) (% en moles).

Para una unión más firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico, una mejor resistencia al calor, una mejor deformación permanente por compresión, una mejor procesabilidad, y un menor coste, el caucho fluorado es aún más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de VdF/HFP y copolímeros de VdF/TFE/HFP.

No sólo se puede utilizar uno de los cauchos fluorados anteriores, sino también dos o más de los mismos.

Para una unión más firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico, una menor deformación permanente por compresión del caucho fluorado después de la vulcanización, y una excelente capacidad de moldeo, el agente reticulante de poliol es preferiblemente un compuesto polihidroxilado. Para una excelente resistencia al calor, se prefiere particularmente un compuesto aromático polihidroxilado. El compuesto aromático polihidroxilado puede ser cualquier compuesto, y ejemplos del mismo incluyen 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (en lo sucesivo, denominado bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano (bisfenol AF), resorcina, 1,3-dihidroxibenceno, 1,7-dihidroxinaftaleno, 2,7-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxi estilbena, 2,6-dihidroxi antraceno, hidroquinona, catecol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (en lo sucesivo, denominado bisfenol B), ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)valérico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)tetrafluorodichloropropano, 4,4'-dihidroxidifenil sulfona, 4,4'-dihidroxidifenil cetona, tri(4-hidroxifenil)metano, 3,3', 5,5'-tetraclorobisfenol A, y 3,3', 5,5'-tetrabromobisfenol A. Cada uno de estos compuestos polihidroxi aromáticos puede estar en forma de una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo. Si el copolímero se prepara mediante coagulación ácida, no se utilizan preferiblemente las sales metálicas de los compuestos anteriores.

Para una unión más firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico, el agente reticulante de poliol es en particular preferiblemente 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano (bisfenol AF).

Para una unión más firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico, la composición de caucho fluorado cumple preferiblemente la condición de que la cantidad del agente reticulante de polioliol sea de 0,2 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 6 partes en masa, aún más preferiblemente de 1 a 4 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado.

- 5 Menos de 0,2 partes en masa del agente reticulante de polioliol tiende a dar lugar a una baja densidad de reticulación y a una alta deformación permanente por compresión. Más de 10 partes en masa del mismo tienden a dar lugar a una densidad de reticulación demasiado alta, lo que probablemente produce el agrietamiento de la composición durante la compresión.

- 10 El acelerador de la reticulación es una sal de fosfonio cuaternario libre de un átomo de cloro. Dado que la capa de caucho fluorado se forma a partir de una composición de caucho fluorado que contiene una sal de fosfonio cuaternario libre de un átomo de cloro, la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico están firmemente unidas entre sí. Además, estas capas no se separan incluso a altas temperaturas. Dicha sal de fosfonio cuaternario es preferiblemente una sal de fosfonio cuaternario de 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano (bisfenol AF).

- 15 La sal de fosfonio cuaternario de bisfenol AF es preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en una sal de tetrafenilfosfonio de bisfenol AF, una sal de bencil trifenilfosfonio de bisfenol AF, una sal de 1-(propan-2-on-il)-trifenilfosfonio de bisfenol AF, una sal de (etoxicarbonilmetil)trifenilfosfonio de bisfenol AF, una sal de alil trifenilfosfonio de bisfenol AF, una sal de tetrametilfosfonio de bisfenol AF, y una sal de tetraetilfosfonio de bisfenol AF. Para una mejora adicional de la adhesividad entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico, se prefiere particularmente una sal de bencil trifenilfosfonio de bisfenol AF.

- 20 Dichas sales de fosfonio cuaternario se pueden producir, por ejemplo, mediante el método descrito en el documento de patente JP 2013-221024 A o el documento de patente JP H11-147891 A.

La cantidad del acelerador de la reticulación en la composición de caucho fluorado es preferiblemente de modo que la cantidad de iones de fosfonio cuaternario sea de 0,2 a 5 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 3 partes en masa, particularmente de 0,3 a 2 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado.

- 25 La incorporación del acelerador de la reticulación en una cantidad dentro del intervalo anterior permite una unión más firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico.

- 30 En la composición de caucho fluorado, el agente reticulante de polioliol y el acelerador de la reticulación se pueden mezclar como una disolución sólida del agente reticulante de polioliol y del acelerador de reticulación. Dicha disolución sólida se puede obtener, por ejemplo, mediante el método descrito en el documento de patente JP 2013-221024 A o en el documento de patente JP H11-147891 A.

- 35 La composición de caucho fluorado puede contener además un compuesto de onio excluyendo las sales de fosfonio cuaternario libres de un átomo de cloro. Los ejemplos del compuesto de onio incluyen compuestos de amonio tales como las sales de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio tales como las sales de fosfonio cuaternario (excluyendo sales de fosfonio cuaternario libres de un átomo de cloro), compuestos de oxonio, compuestos de sulfonio, compuestos de aminas cíclicas, y de aminas monofuncionales.

- 40 El compuesto de onio es preferiblemente una sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de la sal de amonio cuaternario incluyen cloruro de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, yoduro de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, hidróxido de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, metil sulfato de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, bromuro de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, bromuro de 8-propil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, cloruro de 8-dodecil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, hidróxido de 8-dodecil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, cloruro de 8-eicosil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, cloruro de 8-tetracosil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, cloruro de 8-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (en lo sucesivo, denominado DBU-B), hidróxido de 8-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, cloruro de 8-fenil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, y cloruro de 8-(3-fenilpropil)-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. El preferido es DBU-B.

- 45 La composición de caucho fluorado cumple preferiblemente la condición de que la cantidad del compuesto de onio (excluyendo las sales de fosfonato cuaternario libres de un átomo de cloro) sea de 0,1 a 3,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado.

- 50 La composición de caucho fluorado puede contener, como aceptor de ácido, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales ácidas débiles de metales alcalinos, y sales ácidas débiles de metales alcalinotérreos.

Los ejemplos de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales ácidas débiles de metales alcalinos, y sales ácidas débiles de metales alcalinotérreos incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxilatos, silicatos, boratos, y fosfonatos de cualquier metal en el grupo II de la tabla periódica, y óxidos, carbonatos básicos, carboxilatos básicos, fosfonatos básicos, y sulfitos básicos de cualquier metal en el grupo IV de la tabla periódica.

ES 2 745 263 T3

- Los ejemplos específicos de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales ácidas débiles de metales alcalinos, y sales ácidas débiles de metales alcalinotérreos incluyen óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, carbonato de magnesio, carbonato de bario, óxido de calcio (cal viva), hidróxido de calcio (cal apagada), carbonato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, estearato de cinc, ftalato de calcio, fosfito de calcio, óxido de estaño, y fosfonato de estaño básico.
- La cantidad de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales ácidas débiles de metales alcalinos, y sales ácidas débiles de metales alcalinotérreos es preferiblemente de 20 partes en masa o menor, más preferiblemente de 15 partes en masa o menor, con relación a 100 partes en masa del caucho fluorado. El límite inferior de la cantidad del mismo puede ser cualquier valor, y puede ser de 0 partes en masa o puede ser de 0,1 partes en masa.
- Con el fin de mejorar la resistencia a los ácidos, la composición de caucho fluorado contiene preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxidos metálicos, sales ácidas débiles de metales alcalinos, y sales ácidas débiles de metales alcalinotérreos, con especial preferencia óxido de magnesio.
- Con el fin de mejorar la resistencia a los ácidos y la velocidad de reticulación, la composición de caucho fluorado contiene preferiblemente un silicato de metal alcalino. La presencia de un silicato de metal alcalino permite la reticulación con poliol sin mezclar hidróxido de calcio en un período de tiempo similar al alcanzado en los casos convencionales de mezcla de hidróxido de calcio. Además, el hecho de contener un silicato de metal alcalino elimina la necesidad de mezclar hidróxido de calcio para aumentar la velocidad de reticulación, lo que reduce el grado de deterioro e hinchamiento de la capa de caucho fluorado debido al contacto con productos químicos, disolventes (especialmente, disolventes ácidos), combustibles (especialmente, combustibles de biomasa), y similares. Además, se espera una mejora de la deformación permanente por compresión.
- Los ejemplos del silicato de metal alcalino incluyen silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, y sales hidratadas de los mismos.
- Si el silicato de metal alcalino es silicato de sodio o una sal hidratada del mismo, la composición del silicato de sodio o una sal hidratada del mismo se expresa como una relación en masa (%) en términos de Na_2O , SiO_2 , y H_2O . Preferiblemente, la proporción de Na_2O es del 0,5 al 95% en masa, la proporción de SiO_2 es del 5 al 99% en masa, y la proporción de H_2O es del 0 al 94,5% en masa. Para un efecto excelente de aumentar la velocidad de reticulación, preferiblemente, la proporción de Na_2O es del 1 al 85% en masa, la proporción de SiO_2 es del 2,0 al 95% en masa, y la proporción de H_2O es del 0 al 85% en masa. Para una excelente procesabilidad, preferiblemente, la proporción de Na_2O es del 2 al 70% en masa, la proporción de SiO_2 es del 7,0 al 70% en masa, y la proporción de H_2O es del 0 al 75% en masa.
- El silicato de sodio o una sal hidratada del mismo puede estar disponible como cualquiera de los silicatos de sodio del n°. 1 al n°. 5 (Fuji Kagaku Corp.), metasilicato de sodio pentahidratado o no hidratado (Fuji Kagaku Corp.), ortosilicato de sodio (al 65% o al 80%) (Osaka Keisou Co., Ltd.), cualquiera de los polvos de silicato de sodio de n°. 1 a n°. 3 (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), o metasilicato de sodio, anhidro (Osaka Keisou Co., Ltd.).
- Si el silicato de metal alcalino es una sal hidratada de silicato de potasio, la composición de la sal hidratada de silicato de potasio se expresa como una relación en masa (%) en términos de K_2O , SiO_2 , y H_2O . Preferiblemente, la relación de K_2O es del 5 al 30% en masa, la relación de SiO_2 es del 15 al 35% en masa, y la relación de H_2O es del 35 al 80% en masa.
- La sal hidratada de silicato de potasio puede estar disponible como silicato de potasio n°. 1 o silicato de potasio n°. 2 (Fuji Kagaku Corp.).
- Si el silicato de metal alcalino es una sal hidratada de silicato de litio, la composición de la sal hidratada de silicato de litio se expresa como una relación en masa (%) en términos de Li_2O , SiO_2 , y H_2O . Preferiblemente, la relación de Li_2O es del 0,5 al 10% en masa, la relación de SiO_2 es del 15 al 25% en masa, y la relación de H_2O es del 65 al 84,5% en masa.
- La sal hidratada de silicato de litio puede estar disponible como silicato de litio 45 (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.).
- Con el fin de lograr una velocidad de reticulación estable y una excelente resistencia al combustible, se prefiere el silicato de sodio o una sal hidratada del mismo.
- La cantidad de silicato de metal alcalino es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 7 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado.
- No se elimina necesariamente el uso combinado de hidróxido de calcio y un silicato de metal alcalino en la composición de caucho fluorado. Aun así, la cantidad de hidróxido de calcio utilizado en combinación debe limitarse a la cantidad que no influya en las cualidades y efectos logrados por el silicato de metal alcalino. La cantidad de hidróxido de calcio debe ser menor que la cantidad del silicato de metal alcalino presente en la composición de caucho fluorado, y es específicamente 3 partes en masa o menos, o incluso 1 parte en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa

de caucho fluorado. En particular preferiblemente, la composición de caucho fluorado no contiene substancialmente hidróxido de calcio.

En vista de la adhesividad, la composición de caucho fluorado contiene preferiblemente negro de carbono. Los ejemplos del negro de carbono incluyen negro de horno, negro de acetileno, negro térmico, negro de canal, y grafito. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen SAF-HS (N₂SA: 142 m²/g, DBP: 130 ml/100 g), SAF (N₂SA: 142 m²/g, DBP: 115 ml/100 g), N234 (N₂SA: 126 m²/g), DBP: 125 ml/100 g), ISAF (N₂SA: 119 m²/g, DBP: 114 ml/100 g), ISAF-LS (N₂SA: 106 m²/g, DBP: 75 ml/100 g), ISAF- HS (N₂SA: 99 m²/g, DBP: 129 ml/100 g), N339 (N₂SA: 93 m²/g, DBP: 119 ml/100 g), HAF-LS (N₂SA: 84 m²/g, DBP: 75 ml/100 g), HAS-HS (N₂SA: 82 m²/g, DBP: 126 ml/100 g), HAF (N₂SA: 79 m²/g, DBP: 101 ml/100 g), N351 (N₂SA: 74 m²/g, DBP: 127 ml/100 g), LI-HAF (N₂SA: 74 m²/g, DBP: 101 ml/100 g), MAF-HS (N₂SA: 56 m²/g, DBP: 158 ml/100 g), MAF (N₂SA: 49 m²/g, DBP: 133 ml/100 g), FEF-HS (N₂SA: 42 m²/g, DBP: 160 ml/100 g), FEF (N₂SA: 42 m²/g, DBP: 115 ml/100 g), SRF-HS (N₂SA: 32 m²/g, DBP: 140 ml/100 g), SRF-HS (N₂SA: 29 m²/g, DBP: 152 ml/100 g), GPF (N₂SA: 27 m²/g, DBP: 87 ml/100 g), SRF (N₂SA: 27 m²/g, DBP: 68 ml/100 g), SRF-LS (N₂SA: 23 m²/g, DBP: 51 ml/100 g), FT (N₂SA: 19 m²/g, DBP: 42 ml/100 g) y MT (N₂SA: 8 m²/g, DBP: 43 ml/100 g). Estos negros de carbono se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

La composición de caucho fluorado cumple preferiblemente la condición de que la cantidad de negro de carbono sea de 0 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado. Una cantidad demasiado grande del negro de carbono tiende a producir una alta dureza y una insuficiente flexibilidad del artículo moldeado resultante, mientras que una cantidad demasiado pequeña del mismo puede producir malas propiedades mecánicas del mismo. Para un buen equilibrio de las propiedades físicas, la cantidad de negro de carbono es más preferiblemente de 5 partes en masa o mayor, aún más preferiblemente de 10 partes en masa o mayor, con respecto a 100 partes en masa del caucho fluorado. Para un buen equilibrio de las propiedades físicas, la cantidad del mismo es más preferiblemente de 40 partes en masa o menor, en particular preferiblemente de 30 partes en masa o menor.

Si es necesario, la composición de caucho fluorado puede contener varios aditivos que se mezclan generalmente en composiciones de caucho fluorado, si es necesario, como rellenos, auxiliares de procesamiento, plastificantes, colorantes, estabilizantes, auxiliares adhesivos, agentes desmoldantes, agentes que imparten conductividad, agentes que imparten conductividad térmica, agentes antiadherentes, agentes de flexibilidad, agentes potenciadores de la resistencia al calor, retardantes de llama, agentes de pegajosidad, y compuestos multifuncionales. También se pueden combinar uno o más agentes reticulantes y aceleradores de reticulación habituales distintos a los anteriormente mencionados.

La composición de caucho fluorado se puede obtener mediante amasado de un caucho fluorado, un agente reticulante de poliol, un acelerador de la reticulación y otros aditivos opcionales, según sea apropiado, utilizando una amasadora de caucho que se utiliza comúnmente. Los ejemplos de amasadora de caucho incluyen rodillos, amasadoras, mezcladoras Banbury, mezcladoras internas, y extrusoras de doble husillo.

(Capa de caucho acrílico)

La capa de caucho acrílico se conforma generalmente a partir de una composición de caucho acrílico que contiene un caucho acrílico y un agente reticulante. La capa de caucho acrílico se puede obtener mediante moldeo y reticulación de la composición de caucho acrílico.

El caucho acrílico es un caucho que contiene una unidad monomérica de éster de ácido (met)acrílico (esta expresión significa un monómero de éster de ácido acrílico y/o un monómero de éster de ácido metacrílico) en el polímero, y que contiene preferiblemente la unidad monomérica de éster de ácido (met)acrílico en una cantidad del 85% en masa o mayor, en particular preferiblemente del 90% en masa o mayor, en todas las unidades monoméricas del polímero.

Con el fin de proporcionar un laminado que incluya una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico que estén firmemente unidas entre sí y que no se separen incluso a altas temperaturas, el caucho acrílico contiene con especial preferencia un grupo carboxilo.

En lo sucesivo, el caucho acrílico que contiene un grupo carboxilo se denomina "caucho acrílico que contiene un grupo carboxilo".

El caucho acrílico que contiene un grupo carboxilo contiene preferiblemente una unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo como una parte de las unidades monoméricas que constituyen el caucho acrílico, y la unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo está presente preferiblemente en una cantidad del 0,5 al 5,0% en masa, más preferiblemente del 1,0 al 3,0% en masa, en todas las unidades monoméricas del polímero.

Un ejemplo de un método para introducir un grupo carboxilo en el caucho acrílico es un método de copolimerizar un monómero que tiene un grupo carboxilo con el monómero de éster de ácido (met)acrílico.

Un ejemplo de productos disponibles comercialmente del caucho acrílico que contiene un grupo carboxilo es HyTemp AR212HR (Zeon Chemicals L.P.).

El agente reticulante se puede seleccionar de manera apropiada de acuerdo con el tipo u otros factores del caucho acrílico, y se puede utilizar cualquier agente reticulante habitualmente utilizado para reticular los cauchos acrílicos.

5 La composición de caucho acrílico cumple preferiblemente la condición de que la cantidad del agente de reticulación añadida sea de 0,05 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. El agente reticulante en una cantidad dentro del intervalo anterior permite una reticulación suficiente. Una cantidad demasiado pequeña del agente de reticulación puede producir una reticulación insuficiente de la composición de caucho acrílico, lo que probablemente de como resultado malas propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura, de la capa de caucho acrílico resultante. Una cantidad demasiado grande del mismo puede producir el curado del producto reticulado resultante, lo que probablemente de como resultado la pérdida de la elasticidad del mismo.

El agente reticulante se puede seleccionar de manera apropiada de acuerdo con el sistema de reticulación del caucho acrílico. Los ejemplos de los mismos incluyen agentes reticulantes de amina, agentes reticulantes de epoxi, y agentes reticulantes de cloro activo. Se prefieren los agentes reticulantes de amina.

15 Si el caucho acrílico es un caucho acrílico que contiene un grupo carboxilo, el agente reticulante es preferiblemente un agente reticulante de amina. Esto permite una unión firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico. En otras palabras, la capa de caucho acrílico se forma preferiblemente a partir de una composición de caucho acrílico que contiene un caucho acrílico que contiene un grupo carboxilo y un agente reticulante de amina.

El agente reticulante de amina es preferiblemente carbamato de hexametildiamina.

20 La composición de caucho acrílico puede contener además un aditivo distinto del agente reticulante. Los ejemplos preferidos del aditivo incluyen aceleradores de reticulación (por ejemplo, 1,3-di-o-tolilguanidina), auxiliares de procesamiento (por ejemplo, ácido esteárico), antioxidantes (por ejemplo, 4,4'-di-(α,α -dimetilbencil)difenil amina), fotoestabilizantes, plastificantes, materiales de refuerzo, lubricantes (por ejemplo, cera de éster), agentes de acoplamiento de silano, agentes de pegajosidad, lubricantes, retardantes de llama, agentes resistentes al polvo, antiestáticos, colorantes, y cargas (por ejemplo, negro de carbono).

25 La composición de caucho acrílico se puede preparar mediante amasado del caucho acrílico, el agente reticulante y, si fuese necesario, otros aditivos opcionales.

30 La composición se puede preparar mediante cualquier método. Por ejemplo, la composición se puede preparar de la siguiente manera: se amasan los componentes de la composición de caucho acrílico resultante que no sean el agente reticulante y los componentes térmicamente inestables, tal como un auxiliar de reticulación, preferiblemente a una temperatura de 10°C a 200°C, más preferiblemente de 20°C a 170°C, utilizando una mezcladora tal como una mezcladora Banbury, una mezcladora Brabender, una mezcladora interna, o una amasadora, se transfiere luego la materia amasada a un dispositivo tal como un rodillo, se añaden el agente reticulante y los componentes térmicamente inestables tales como el auxiliar de reticulación, y se amasan posteriormente los componentes, preferiblemente a una temperatura de 10°C a 80°C.

35 Con el fin de proporcionar características de baja temperatura, resistencia química, y flexibilidad a pesar de una sencilla estructura y un bajo coste, una realización preferida del laminado de la presente invención es una estructura bicapa de una capa de caucho fluorado y una capa de caucho acrílico.

40 Con el fin de reducir el coste e impartir flexibilidad, el laminado puede ser un laminado que tenga tres o más capas, que incluye una capa de polímero (C) que no es una capa de caucho acrílico ni una capa de caucho fluorado y está apilada en un lado (el lado donde no está apilada la capa de caucho acrílico) de la capa de caucho fluorado, o puede ser un laminado que tenga tres o más capas, que incluyen una capa de polímero (C) que no es una capa de caucho acrílico ni una capa de caucho fluorado y está apilada en un lado (el lado donde no está apilada la capa de caucho fluorado) de la capa de caucho acrílico.

45 El laminado puede ser un laminado que tenga tres o más capas en el que una capa de caucho acrílico está apilada en ambos lados de una capa de caucho fluorado, o puede ser un laminado que tenga tres o más capas en el que una capa de caucho fluorado está apilada en ambos lados de una capa de caucho acrílico.

La capa de polímero (C) puede ser cualquier capa adecuada y se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con el uso del laminado de la presente invención. Por ejemplo, la capa de polímero (C) se conforma preferiblemente a partir de un caucho de acrilonitrilo-butadieno o de un producto hidrogenado del mismo.

50 Los espesores y las formas de las capas respectivas se pueden seleccionar apropiadamente de acuerdo con el fin y el modo de uso del laminado.

Con el fin de mejorar la resistencia a la presión, se puede disponer una capa de refuerzo de cuerdas de refuerzo según sea apropiado.

El laminado de la presente invención cumple preferiblemente la condición de que la capa de caucho acrílico y la capa de caucho fluorado estén unidas por reticulación entre sí. Dicha unión por reticulación permite una unión muy firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico.

5 El laminado unido por reticulación se puede obtener mediante la reticulación de un laminado no reticulado que incluye una capa de caucho fluorado no reticulada y una capa de caucho acrílico no reticulada apilada sobre la capa de caucho fluorado no reticulada.

10 Los ejemplos de la reticulación incluyen la reticulación por vapor de agua, la reticulación por presión, la reticulación por horno, la reticulación por baño de aire, la reticulación por infrarrojos, la reticulación por microondas, y la reticulación por cubierta de plomo. Se prefiere la reticulación por calor. La reticulación por calor permite una reticulación suficiente de la capa de caucho acrílico no reticulada y la capa de caucho fluorado no reticulada, permitiendo una unión firme entre la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico en el laminado resultante.

La reticulación por calor se realiza en condiciones que al menos permitan la reticulación de la capa de caucho acrílico y la capa de caucho fluorado.

15 La reticulación por calor se realiza preferiblemente a una temperatura de 150°C a 190°C durante un intervalo de tiempo de 5 a 120 minutos.

La reticulación por calor puede incluir una primera reticulación y una segunda reticulación. Por ejemplo, la primera reticulación se realiza, preferiblemente, a una temperatura de 150°C a 190°C durante un intervalo de tiempo de 5 a 120 minutos, y luego la segunda reticulación se realiza a una temperatura de 150°C a 200°C durante un intervalo de tiempo de 1 a 24 horas.

20 El laminado de la presente invención se puede producir mediante un método tal como:

(1) un método que incluye moldear por separado una composición de caucho acrílico y una composición de caucho fluorado, apilando el artículo moldeado de caucho acrílico resultante y el artículo moldeado de caucho fluorado resultante mediante, por ejemplo, compresión para proporcionar un laminado no reticulado en el que se apilan la capa de caucho fluorado no reticulada y la capa de caucho acrílico no reticulada, y luego se reticula el laminado no reticulado;

(2) un método que incluye moldear simultáneamente una composición de caucho acrílico y una composición de caucho fluorado para proporcionar un laminado no reticulado en el que se apilan la capa de caucho fluorado no reticulada y la capa de caucho acrílico no reticulada, y luego se reticula el laminado no reticulado;

30 (3) un método que incluye moldear una composición de caucho acrílico, aplicando una composición de caucho fluorado sobre el artículo moldeado de caucho acrílico resultante para proporcionar un laminado no reticulado en el que se apilan la capa de caucho fluorado no reticulada y la capa de caucho acrílico no reticulada, y luego se reticula el laminado no reticulado; o

35 (4) un método que incluye moldear una composición de caucho fluorado, aplicando una composición de caucho acrílico sobre el artículo moldeado de caucho fluorado resultante para proporcionar un laminado no reticulado en el que se apilan la capa de caucho fluorado no reticulada y la capa de caucho acrílico no reticulada, y luego se reticula el laminado no reticulado.

40 Si la composición de caucho acrílico y la composición de caucho fluorado se moldean por separado, la composición de caucho acrílico se puede moldear en cualquiera de varias formas, tal como una lámina o un tubo mediante moldeo por compresión con calor, moldeo por transferencia, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por calandrado, o un revestimiento.

45 La composición de caucho fluorado se puede moldear mediante moldeo por compresión con calor, moldeo por extrusión en masa fundida, moldeo por inyección, o revestimiento (incluido el revestimiento en polvo). El moldeo se puede lograr utilizando un dispositivo de moldeo habitual para los cauchos fluorados, tal como un dispositivo de moldeo por inyección, un dispositivo de moldeo por soplado, un dispositivo de moldeo por extrusión, o cualquier dispositivo de revestimiento. De este modo, se puede producir un artículo moldeado en cualquiera de varias formas, tales como una lámina o un tubo. Para obtener una excelente productividad, se prefiere el moldeo por extrusión en masa fundida.

50 Un ejemplo del método para moldear y apilar simultáneamente la composición de caucho acrílico y la composición de caucho fluorado es un método para moldear la composición de caucho acrílico y la composición de caucho fluorado en artículos moldeados y al mismo tiempo apilarlas mediante, por ejemplo, moldeo por compresión multicapa, moldeo por transferencia multicapa, moldeo por extrusión multicapa, moldeo por inyección multicapa, o duplicación. Este método es favorable porque el método no necesita una etapa para adherir estrechamente un artículo moldeado obtenible a partir de la composición de caucho acrílico y un artículo moldeado obtenible a partir de la composición de caucho fluorado, pero puede proporcionar una unión firme en la reticulación posterior.

Más específicamente, se puede obtener un laminado reticulado extruyendo simultáneamente una composición de caucho fluorado y una composición de caucho acrílico a través de una extrusora en dos o más capas, o extruyendo las composiciones a través de dos o más extrusoras de manera que se coloque una capa externa sobre una capa interna, para obtener un laminado no reticulado integrado que incluya la capa interna y la capa externa, y luego se calienta el laminado para unir por reticulación las capas.

Dado que el laminado de la presente invención tiene una excelente adhesividad, se puede utilizar adecuadamente como una manguera. Dado que el laminado de la presente invención tiene una excelente adhesividad, especialmente a altas temperaturas, se puede utilizar adecuadamente como manguera en el campo del automóvil, específicamente como manguera de turbocompresor, manguera de interenfriador, manguera de conducto de aire, manguera de admisión de aire, manguera de control de emisiones, manguera de vacío o manguera de ventilación positiva de cárter (PCV).

Aunque las mangueras de turbocompresor convencionales sufren la separación de capas a altas temperaturas, el laminado de la presente invención tiene una excelente adhesividad a altas temperaturas y, por lo tanto, se puede usar de manera particularmente adecuada como manguera de turbocompresor.

15 Ejemplos

A continuación, se describirá la presente invención con referencia, pero sin limitarse, a los ejemplos.

A continuación, también se describirán los métodos para determinar los valores en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Los valores medidos descritos en los ejemplos y en los ejemplos comparativos respectivos son valores determinados mediante los siguientes métodos.

1. Composición copolimérica y contenido de flúor.

La composición polimérica se determinó mediante ^{19}F RMN (AC300P, Bruker Corp.). El contenido de flúor se calculó a partir de la composición polimérica determinada por ^{19}F RMN.

2. Índice de acidez

El índice de acidez se determinó mediante valoración potenciométrica de acuerdo con la norma JIS K0070, excepto que se usó una disolución de hidróxido de potasio en etanol de 0,01 mol/L en lugar de una disolución de hidróxido de potasio en etanol de 0,1 mol/L.

3. Ensayo de pelado (resistencia al pelado y relación de adherencia)

Se cortó una muestra del laminado obtenido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, y se sometió al ensayo de pelado a 180 ° a una velocidad de pelado de 50 mm/min utilizando un instrumento Tensilon RTG-1310 (A&D Co., Ltd.). Las temperaturas de ensayo fueron de 23°C y 150°C. Se utilizó un depósito a temperatura constante en 150°C. La muestra tenía una anchura de 25,4 mm y la resistencia al pelado se expresó en N/cm.

La superficie pelada se observó visualmente, y la relación de un área rugosa sobre la superficie pelada se definió como la "relación de adherencia (%)".

Por ejemplo, "relación de adherencia = 100%" significa que toda la superficie pelada se adhirió al material opuesto y que el material no llega a falla del material, pero la superficie pelada es áspera. Si la adherencia es más fuerte, se rompe el material. La frase "rotura de FKM" en la Tabla 3 significa que la capa de caucho fluorado se lleva a una falla del material en el ensayo de pelado.

Los materiales mostrados en las tablas 1 y 2 son los siguientes.

- FKM-A (terpolímero de VdF/HFP/TFE, VdF/HFP/TFE = 77/17/6 (% en moles), contenido de flúor: 66% en masa, índice de acidez: 0,26 KOH mg/g, sistema de reticulación con poliol)

- FKM-B (bipolímero de VdF/HFP, VdF/HFP = 78/22 (% en moles), contenido de flúor: 66% en masa, índice de acidez: 0,31 KOH mg/g, sistema de reticulación con poliol)

- FKM-C (terpolímero de VdF/HFP/TFE, VdF/HFP/TFE = 58/22/20 (% en moles), contenido de flúor: 69% en masa, índice de acidez: 0,56 KOH mg/g, sistema de reticulación con poliol)

- FKM-D (terpolímero de VdF/HFP/TFE, VdF/HFP/TFE = 50/30/20 (% en moles), contenido de flúor: 70,5% en masa, índice de acidez: 0,76 KOH mg/g, sistema de reticulación con poliol)

- FKM-E (bipolímero de VdF/HFP, VdF/HFP = 78/22 (% en moles), contenido de flúor: 66% en masa, índice de acidez: 0,08 KOH mg/g, sistema de reticulación con poliol)

ES 2 745 263 T3

- FKM-F (bipolímero de VdF/HFP, VdF/HFP = 78/22 (% en moles), contenido de flúor: 66% en masa, índice de acidez: 0,19 KOH mg/g, sistema de reticulación con poliol)

- Bisfenol AF (nombre comercial: BIS-AF, Central Glass Co., Ltd.)

- DBU-B cloruro de (8-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

5 - BTTPC (cloruro de benciltrifenilfosfonio, nombre comercial: BTTPC, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

- BTTP + (ion benciltrifenilfosfonio)

- sal de BTTP de bisfenol AF (sal de benciltrifenilfosfonio de bisfenol AF)

- N990 (negro de carbono térmico, nombre comercial: MT-carbon, Cancarb)

- Ca (OH)₂ (hidróxido de calcio, nombre comercial: NICC 5000, Inoue Calcium Corp.)

10 - MgO (óxido de magnesio, nombre comercial: MA150, Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.)

- Metasilicato de Na nonahidratado (nombre comercial: metasilicato de sodio nonahidratado, Fuji Kagaku Corp.)

(Producción de lámina de caucho fluorado no reticulada)

15 Se amasaron los materiales mostrados en la siguiente tabla 1 o 2 utilizando un rodillo abierto de 20,3 cm (8 pulgadas) controlado a 30°C durante 15 minutos. De este modo, se obtuvo una composición de caucho fluorado. La composición de caucho fluorado resultante en forma de una lámina se extrajo del rollo. De este modo, se obtuvo una lámina de caucho fluorado no reticulada que tenía un espesor de aproximadamente 2,5 mm.

Se mezcló el acelerador de la reticulación (sal de BTTP de bisfenol AF) en forma de una disolución sólida de bisfenol AF y BTTP+. La disolución sólida de bisfenol AF y BTTP+ se pudo producir mediante el método descrito en el documento de patente JP 2013-221024 A o en el documento de patente JP H11-147891 A.

20 (Producción de lámina de caucho acrílico reticulada)

25 Primero, se mezclaron 100 partes en masa de caucho acrílico (nombre comercial: HyTemp AR212HR, Zeon Chemicals LP), 60 partes en masa de negro de carbono MAF (nombre comercial: "SEAST 116", de Tokai Carbon Co., Ltd., material de carga) 2 partes en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa de cera de éster (nombre comercial: "GLECK G-8205", DIC Corp., lubricante), y 2 partes en masa de 4,4'-di-(α,α -dimetilbencil)difenil-amina (nombre comercial: NOCRAC CD, Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., antioxidante) a 50°C durante cinco minutos. A continuación, se transfirió la mezcla resultante a un rodillo a 50°C. Luego, se mezclaron y amasaron con la mezcla 0,5 partes en masa de carbamato de hexametildiamina (nombre comercial: Diak n^o. 1, DuPont Performance Elastomers K.K., agente reticulante) y 2 partes en masa de 1,3-di-o-tolilguanidina (nombre comercial: Nocceler DT, Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., acelerador de la reticulación). De este modo, se obtuvo una composición de caucho acrílico.

30

Se moldeó la composición de caucho acrílico resultante utilizando un rodillo abierto. De este modo, se obtuvo una lámina de caucho acrílico no reticulada que tenía un espesor de aproximadamente 2,5 mm.

(Ejemplos 1 a 6 y ejemplos comparativos 1 a 7)

Se produjo un laminado mediante el siguiente procedimiento, y se evaluó la adhesividad del mismo.

35 (Producción de laminado)

40 Se apilaron la lámina de caucho fluorado no reticulada y la lámina de caucho acrílico no reticulada y se moldearon por vulcanización a presión para lograr la reticulación primaria, seguida de la reticulación secundaria utilizando un horno térmico. De este modo, se produjo un laminado de la capa de caucho fluorado y la capa de caucho acrílico unidas entre sí por reticulación. Las condiciones para la reticulación primaria y la reticulación secundaria fueron las mostradas en las tablas 3 y 4. Con el laminado resultante, se realizó el ensayo de adherencia.

[Tabla 1]

Capa de caucho fluorado	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Caucho fluorado	FKM-A	FKM-B	FKM-C	FKM-C	FKM-A	FKM-B
Sistema de reticulación	Sistema de poliol					

ES 2 745 263 T3

Capa de caucho fluorado	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Composición polimérica	Terpolímero	Bipolímero	Terpolímero	Terpolímero	Terpolímero	Bipolímero
Vd/HFP/TFE ratio (% en moles)	77/17/6	78/22/0	58/22/20	58/22/20	77/17/6	78/22/0
Contenido de flúor	66%	66%	69%	69%	66%	66%
Índice de acidez (KOH mg/g)	0,26	0,31	0,56	0,56	0,26	0,31
Tipo de agente reticulante	Bisfenol AF	Bisfenol AF	Bisfenol AF	Bisfenol AF	Bisfenol AF	Bisfenol AF
Tipo de acelerador de la reticulación	Sal de BTTP de bisfenol AF		DBU-B y sal de BTTP de bisfenol AF	Sal de BTTP de bisfenol AF		
Cantidad de la composición de caucho fluorado (partes en masa)						
FKM-A	100				100	
FKM-B		100				100
FKM-C			100	100		
FKM-D						
FKM-E						
FKM-F						
N990 (MT)	20	20	20	20	20	20
Ca(OH) ₂	6	6	6			
MgO	3	3	3	3	3	3
Metasilicato de Na nonahidratado				1.2	12	12
Bisfenol AF	1.4	2.7	3.7	2.0	20	2.0
DBU-B			0.6			
BTTPC						
BTTP+	0.3	0.7	0.8	0.5	0.5	0.5

[Tabla 2]

Capa de caucho fluorado	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Caucho fluorado	FKM-A	FKM-A	FKM-B	FKM-B	FKM-D	FKM-E	FKM-F
Sistema de reticulación	Sistema de poliol	Sistema de poliol					
Composición polimérica	Terpolímero	Terpolímero	Bipolímero	Bipolímero	Terpolímero	Bipolímero	Bipolímero
Relación de VdF/HFP/TFE (% en moles)	77/17/6	77/17/6	78/22/0	78/22/0	50/30/20	78/22/0	78/22/0
Contenido de flúor	66%	66%	66%	66%	70.5%	66%	66%
Índice de acidez (KOH mg/g)	0,26	0,26	0,31	0,31	0,76	0,08	0,19
Tipo de agente reticulante	Bisfenol AF	Bisfenol AF					
Tipo de acelerador de la reticulación	DBU-B	BTPPC	DBU-B	BTPPC	DBU-B	Sal de BTPP de bisfenol AF	
Cantidad de composición de caucho fluorado (partes en masa)							
FKM-A	100	100					
FKM-B			100	100			
FKM-C							
FKM-D					100		
FKM-E						100	
FKM-F							100
N990 (MT)	20	20	20	20	20	20	20
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6	6
MgO	3	3	3	3	3	3	3
Metasilicato de Na nonahidratado							
Bisfenol AF	1.8	22	1.0	2.2	22	2	2
DBU-B	0.4		0.3		0.6		
BTPPC		0.4		0.4			
BTPP+						0.5	0.5

[Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Condiciones de adherencia por vulcanización						
Reticulación primaria	160°C x 20 min	170°C x 20 min	160°C x 20 min	170°C x 30 min	160°C x 20 min	160°C x 20 min
Reticulación secundaria	170°C x 4 h	170°C x 4 h	170°C x 4 h	170°C x 4h	170°C x 4 h	170°C x 4 h
Ensayo de adherencia (atmósfera a 23°C, velocidad de pelado: 50 mm/min, ángulo de pelado: 180°)						
Resistencia al pelado (N/cm)	37,8	36,0	32,8	38,9	36,3	36,0
Relación de adherencia (%)	100	100	100	100	100	100
Ensayo de adherencia (atmósfera a 150°C, velocidad de pelado: 50 mm/min, ángulo de pelado: 180°)						
Resistencia al pelado (N/cm)	10,0					
Relación de adherencia (%)	100	Rotura de FKM				

[Tabla 4]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Condiciones de adherencia por vulcanización							
Reticulación primaria	160°C x 20 min						
Reticulación secundaria	170°C x 4 h						
Ensayo de adherencia (atmósfera a 23°C, velocidad de pelado: 50 mm/min, ángulo de pelado: 180°)							
Resistencia al pelado (N/cm)	222	36,8	23,2	24,1	22,5	13,1	18,2
Relación de adherencia (%)	0	0	0	0	0	0	0
Ensayo de adherencia (atmósfera a 150°C, velocidad de pelado: 50 mm/min, ángulo de pelado: 180°)							
Resistencia al pelado (N/cm)	-	-	-	-	-	-	-
Relación de adherencia (%)	-	-	-	-	-	-	-

REIVINDICACIONES

1. Un laminado, que comprende:
una capa de caucho fluorado; y
una capa de caucho acrílico, en el que
- 5 la capa de caucho fluorado es un producto reticulado de una composición de caucho fluorado que contiene un caucho fluorado que contiene una unidad de fluoruro de vinilideno reticulable con poliol, un agente reticulante de poliol y un acelerador de la reticulación,
siendo el acelerador de la reticulación una sal de fosfonio cuaternario libre de un átomo de cloro,
teniendo el caucho fluorado un índice de acidez de 0,20 KOH mg/g o superior.
- 10 2. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el acelerador de la reticulación es una sal de fosfonio cuaternario de 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano.
3. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el agente reticulante de poliol es 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano.
- 15 4. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, 2, o 3, en el que la capa de caucho acrílico se conforma a partir de una composición de caucho acrílico que contiene un caucho acrílico y un agente reticulante de amina.
5. El laminado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el caucho acrílico contiene un grupo carboxilo.
6. El laminado de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que el agente reticulante de amina es carbamato de hexametildiamina.
- 20 7. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, o 6, que sirve como manguera de turbocompresor, manguera de interenfriador, manguera de conducto de aire, manguera de admisión de aire, manguera de control de emisiones, manguera de vacío, o manguera de ventilación positiva de cárter.