

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 076**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 25/08</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/28</b>	(2006.01)
<b>B32B 1/08</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/38</b>	(2006.01)
<b>F16L 11/04</b>	(2006.01)		
<b>B32B 25/04</b>	(2006.01)		
<b>B32B 25/14</b>	(2006.01)		
<b>B32B 25/16</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/18</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/26</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2011 PCT/JP2011/075923**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12063893**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2011 E 11840574 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 2639059**

54 Título: **Cuerpo laminado**

30 Prioridad:

**03.03.2011 JP 2011045942**  
**12.11.2010 JP 2010254309**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2020**

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (50.0%)**  
**Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-**  
**chome, Kita-ku, Osaka-shi**  
**Osaka 530-8323 , JP y**  
**OSAKA SODA CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MASUI,TOSHIAKI;**  
**INABA,TAKESHI;**  
**KUWAJIMA,YUUKI;**  
**HAMAGUCHI,KOSHIRO y**  
**KITAGAWA,MOTOKI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 768 076 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Cuerpo laminado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un cuerpo laminado.

10 **Técnica anterior**

A la luz de un aumento reciente en la conciencia ambiental, ha avanzado hasta ahora el establecimiento de leyes para prevenir la volatilización del combustible. En particular, en la industria del automóvil, la volatilización del combustible ha tendido a ser notablemente restringida principalmente en los Estados Unidos. Han aumentado las necesidades de material con un excelente rendimiento de barrera de combustible.

15 Acerca de, en particular, los manguitos de caucho que transportan combustible, para hacer que la resistencia a la permeación del combustible de las mismas sea buena, se utilizan manguitos laminados en cada una de las cuales se utiliza una fluororresina para una capa de barrera (se utiliza caucho para otras que no sean la capa de barrera). Sin embargo, de acuerdo con los recientes intensos requerimientos de una disminución de la carga sobre el medio ambiente, se requiere adicionalmente la baja permeabilidad del combustible basada en la capa de barrera. Como medio para ello, se ha incrementado el grosor de la capa de barrera, o se han hecho intentos para mantener la baja permeabilidad utilizando una fluororresina de tipo per-halógeno, que es mejor en baja permeabilidad. Sin embargo, el aumento en el grosor de la capa de barrera (fluororresina) provoca un aumento en el peso de los manguitos. Además, se produce una desventaja desde el punto de vista del ahorro de energía. Además, la plegabilidad (flexibilidad) de los propios manguitos está dañada, por lo que se produce una desventaja desde el punto de vista de la manejabilidad (adaptabilidad).

25 Cuando se utiliza una fluororresina de tipo per-halógeno como capa de barrera, es difícil unir la resina a los cauchos externos e internos, que son compañeros. Por ejemplo, se requiere la siguiente etapa: una etapa de tratamiento superficial de la resina para mejorar la propiedad adhesiva; o una etapa de enrollamiento de una película o cinta sobre el laminado. Así, por ejemplo, el procedimiento de trabajo se complica de manera que la productividad disminuye notablemente y los costes se incrementan en gran medida. Se ocasionan tales inconvenientes prácticos.

30 Con el fin de mejorar la adherencia entre la capa de fluororresina y la capa de caucho, se conoce un manguito de combustible en, por ejemplo, el Documento de Patente 1, que tiene una estructura de capa que tiene lo siguiente: una capa de caucho de dieno obtenida por adición, a un caucho de dieno tal como NBR, un agente vulcanizante que contiene azufre, al menos una de una sal metálica de ácido carbámico y una sal metálica de tiazol y óxido de magnesio junto con una sal de DBU o similar; y una capa de copolímero de fluorovinilideno (THV) adyacente a la misma.

35 Como se describe en los Documentos de Patente 2 y 3, se sabe que la propiedad adhesiva de un compuesto elastomérico curable sobre una capa de fluoropolímero se mejora mediante el uso de un fluoropolímero en el que está presente al menos un monómero (especie) que contiene varios átomos de hidrógeno, o un fluoropolímero que contiene esencialmente un fluorovinilideno y que mezcla este polímero con una composición desfluorohidrogenada.

40 **Documentos de la técnica anterior**

45 **Documentos de patente**

50 Documento de patente 1: JP-A-2007-261079

Documento de patente 2: JP-A-2001-527104

Documento de Patente 3: JP-A-2001-526972

La Patente de Estados Unidos 6.106.914, el documento WO2009/096427A1 y el documento WO 2009/020182A1 muestran cuerpos laminados de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

55 **Compendio de la invención**

**Problemas a resolver por la invención**

60 Mientras tanto, se conoce como fluororresina de baja permeabilidad un polímero que contiene flúor que tiene una unidad de copolimerización que se origina a partir de clorotrifluoroetileno. Sin embargo, incluso cuando este polímero que contiene flúor se utiliza como fluororresina, el polímero no puede unirse a caucho de epíclorhidrina.

65 La presente invención proporciona un cuerpo laminado en el que un polímero que contiene flúor que tiene una unidad de copolimerización procedente de clorotrifluoroetileno está fuertemente unido al caucho de epíclorhidrina.

**Medios para resolver los problemas**

- La presente invención se refiere al cuerpo laminado de la reivindicación 1 que comprende una capa de caucho (A) y una capa de fluororresina (B) laminada sobre la capa de caucho (A), en donde la capa de caucho (A) es una capa que comprende una composición de caucho para vulcanización, la composición de caucho para vulcanización comprende un caucho de epíclorhidrina (a1), al menos un compuesto (a2) seleccionado del grupo que consiste en sales de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7, sales de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 y 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una resina epoxídica (a3) y al menos una sustancia portadora de agua (a4), y la capa de fluororresina (B) es una capa que comprende una composición de polímero que contiene flúor y la composición de polímero que contiene flúor comprende un polímero que contiene flúor (b1) que tiene una unidad de copolimerización originada a partir de clorotrifluoroetileno, en donde la sustancia portadora de agua (a4) se selecciona a partir de un hidrato de un sulfato y/o acetato de un metal seleccionado entre calcio, magnesio, sodio y cobre.
- Se prefiere que la composición de caucho de la presente invención para vulcanización comprenda adicionalmente una sal de cobre (a5).

**Efecto de la invención**

- En el caso de la laminación, para el cuerpo laminado de la presente invención, su capa de fluororresina y su capa de caucho, estas capas están fuertemente unidas entre sí químicamente sin realizar ninguna etapa especialmente complicada cuando el caucho se vulcaniza. Por lo tanto, para la unión, no se requiere ninguna etapa especial, y estas capas se pueden conformar con bajo coste. La conformación se alcanza fácilmente. Además, las capas se pueden conformar mediante un método habitual, como el moldeo por extrusión, de modo que el laminado se pueda convertir en una película delgada y se mejore adicionalmente la flexibilidad.

**Modo de llevar a cabo la invención**

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

A continuación, se describirá cada una de las capas.

**(A) Capa de caucho**

- La capa de caucho (A) es una capa que comprende una composición de caucho para vulcanización.
- La composición de caucho para vulcanización contiene, como componentes esenciales, un caucho de epíclorhidrina (a1), un compuesto (a2), una resina epoxídica (a3) y una sustancia que transporta agua (a4), y adicionalmente contiene preferiblemente una sal de cobre (a5) La composición puede contener un agente vulcanizante (a6) como componente opcional. Cuando la composición de caucho para vulcanización es particularmente una composición que contiene el agente vulcanizante (a6) así como el caucho de epíclorhidrina (a1) y el compuesto (a2), las capas (A) y (B) se pueden unir entre sí con una mayor fuerza adhesiva.
- El caucho de epíclorhidrina (a1) no está particularmente limitado en la medida en que el caucho es un caucho no vulcanizado que tiene una unidad de polimerización basada en epíclorhidrina. El caucho de epíclorhidrina (a1) puede ser un polímero unario preparado sustancialmente a partir de una unidad de polimerización basada en epíclorhidrina, o puede ser un polímero binario o superior preparado a partir de una unidad de polimerización basada en epíclorhidrina y una unidad de polimerización basada en un monómero distinto de epíclorhidrina.
- El monómero distinto de epíclorhidrina es preferiblemente, por ejemplo, al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y alil glicidil éter. La composición de caucho para vulcanización es preferiblemente un polímero que tiene una unidad de polimerización basada en epíclorhidrina y una unidad de polimerización basada en óxido de etileno, y es más preferiblemente un polímero que tiene una unidad de polimerización basada en epíclorhidrina, una unidad de polimerización basada en óxido de etileno y una unidad de polimerización basada en alil glicidil éter.
- El caucho de epíclorhidrina (a1) es preferiblemente al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímero de epíclorhidrina, copolímero de epíclorhidrina/óxido de etileno, copolímero de epíclorhidrina/alil glicidil éter, copolímero de epíclorhidrina/óxido de etileno/alil glicidil éter, copolímero de epíclorhidrina/óxido de propileno, copolímero de epíclorhidrina/óxido de propileno/alil glicidil éter, y polímero cuaternario de epíclorhidrina/óxido de etileno/óxido de propileno/alil glicidil éter. El caucho de epíclorhidrina (a1) es más preferiblemente al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímero de epíclorhidrina/óxido de etileno y copolímero de epíclorhidrina/óxido de etileno/alil glicidil éter. Estos se pueden utilizar solos o en forma de una mezcla de dos o más de los mismos.

## ES 2 768 076 T3

El compuesto (a2) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, sales de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 y 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5. Cuando la composición de caucho para vulcanización contiene el compuesto (a2), se puede mejorar la propiedad de vulcanización y la propiedad adhesiva de la composición.

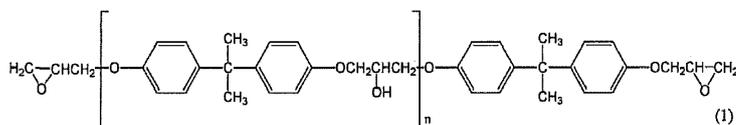
El compuesto (a2) es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una sal de ácido p-toluenosulfónico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de fenol de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de resina fenólica de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de ácido ortoftálico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de ácido fórmico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de ácido octílico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de ácido p-toluenosulfónico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de fenol de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de resina fenólica de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de ácido ortoftálico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-oneno-5, una sal de ácido fórmico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de ácido octílico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 y 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5.

Desde el punto de vista de una mejora en la propiedad adhesiva, el compuesto (a2) es más preferiblemente una sal de fenol de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7.

Desde el punto de vista de la idoneidad de la propiedad adhesiva, la cantidad del compuesto (a2) es preferiblemente de 0,3 a 3,0 partes, ambas incluidas en masa por 100 partes en masa del caucho de epiclorhidrina (a1). La cantidad es más preferiblemente de 0,5 a 2,0 partes, ambas incluidas en masa. Desde el punto de vista de la idoneidad de la propiedad adhesiva y la idoneidad de la propiedad de vulcanización, la cantidad del compuesto (a2) es preferiblemente de 0,5 a 1,5 partes, ambas incluidas en masa por 100 partes en masa del caucho de epiclorhidrina (a1).

La composición de caucho para vulcanización contiene la resina epoxídica (a3). La resina epoxídica (a3) es preferiblemente, por ejemplo, al menos una seleccionada del grupo que consiste en resina epoxídica tipo bisfenol A, resina epoxídica tipo bisfenol F, resina epoxídica tipo fenol novolak, resina epoxídica tipo o-cresol novolak, resina epoxídica tipo amina, resina epoxídica de tipo bisfenol A hidrogenado y resina epoxídica polifuncional. De estos ejemplos, se prefiere la resina epoxídica de tipo bisfenol A ya que la resina tiene buena resistencia química y buena propiedad adhesiva. Además, se utiliza particularmente una resina epoxídica representada por la siguiente fórmula (1):

[Fórmula I]



En la fórmula (1), n es un valor del promedio, y es preferiblemente de 0,1 a 3, más preferiblemente de 0,1 a 0,5, incluso más preferiblemente de 0,1 a 0,3. Si n es menor que 0,1, la fuerza adhesiva de la capa de caucho (A) tiende a reducirse sobre el polímero que contiene flúor (b1). Si n es mayor que 3, tiende a aumentar la viscosidad de la propia resina epoxídica para no dispersarse uniformemente con facilidad en la composición de caucho para la vulcanización.

Para hacer que la capa de caucho (A) tenga una mejor fuerza adhesiva sobre el polímero que contiene flúor (b1), la cantidad de resina epoxídica (a3) es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, más preferiblemente de 0,3 a 3 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de epiclorhidrina (a1).

Una realización preferida de la composición de caucho para vulcanización es una realización en la que la cantidad total del compuesto (a2) y la resina epoxídica (a3) es más de 2,0 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de epiclorhidrina (a1).

Las sustancias con agua absorbida son cada una un compuesto en el que el agua es absorbida y retenida y siempre que el agua se vaporice y se libere calentando el compuesto. Cada una de las sustancias hidratadas es un compuesto que tiene, en una estructura del mismo, agua siempre que se genere y libere agua calentando y descomponiendo el compuesto. La sustancia portadora de agua (a4) es, desde el punto de vista de su manejabilidad, un hidrato de sal metálica. Cuando la capa de caucho (A) contiene la sustancia portadora de agua (a4), se puede mejorar la propiedad adhesiva de la capa.

Los ejemplos de la sustancia o sustancias con agua absorbida incluyen una sustancia con agua absorbida en la cual un compuesto de poliéter absorbe agua, una sustancia con agua absorbida en la cual un compuesto metálico absorbe agua. La absorción de cada uno de los compuestos se logra por el contacto de los mismos con agua (por ejemplo, inmersión de los mismos en agua).

## ES 2 768 076 T3

Los ejemplos del compuesto de poliéter incluyen poli(óxido de etileno) y polietilenglicol.

Para mejorar la propiedad adhesiva de la capa de caucho (A), la sustancia con agua absorbida de la sustancia transportadora de agua (a4) es preferiblemente un compuesto que tiene una razón de retención de agua absorbida de 5% en peso o más. La sustancia con agua absorbida es más preferiblemente un compuesto que tiene una razón de retención de agua absorbida de 10% en peso o más. La razón de retención de agua absorbida es la proporción de agua retenida por la sustancia con agua absorbida, y se calcula de acuerdo con lo siguiente:

$$\text{Razón de mantenimiento de agua absorbida (\% en peso)} = \frac{\text{cantidad (peso) de agua mantenida por la sustancia con agua absorbida}}{\text{sustancia con agua absorbida (peso)}} \times 100$$

La sustancia hidratada de la sustancia portadora de agua (a4) es un hidrato de sal metálica.

De acuerdo con la invención, el hidrato de sal metálica (a4) es un hidrato de un sulfato y/o un acetato de un metal seleccionado entre calcio, magnesio, sodio y cobre. El hidrato es más preferiblemente dihidrato de sulfato de calcio, decahidrato de sulfato de sodio, o pentahidrato de sulfato de cobre (II). El hidrato es en particular preferiblemente dihidrato de sulfato de calcio y decahidrato de sulfato de sodio.

La cantidad de mezcla de la sustancia portadora de agua (a4) es de 0,1 a 80 partes en masa, preferiblemente de 0,5 a 70 partes en masa, incluso más preferiblemente de 1 a 50 partes en peso, en particular preferiblemente de 1 a 20 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de epíclorhidrina (a1). Cuando la cantidad está en el intervalo, se obtiene favorablemente un efecto adhesivo suficiente sin dañar las propiedades mecánicas del producto vulcanizado.

Se prefiere que la composición de caucho para vulcanización contenga adicionalmente la sal de cobre (a5) para mejorar la propiedad adhesiva la capa de caucho (A).

La sal de cobre (a5) es preferiblemente una sal de cobre orgánica. Los ejemplos de la sal de cobre orgánica incluyen una sal de cobre de un ácido carboxílico saturado tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido butírico, ácido esteárico y similares; una sal de cobre de un ácido carboxílico insaturado tal como ácido oleico, ácido linoleico y similares; una sal de cobre de un ácido carboxílico aromático tal como ácido salicílico, ácido benzoico, ácido ftálico y similares; una sal de cobre de un ácido dicarboxílico tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico y similares; una sal de cobre de un hidroxiaácido tal como ácido láctico, ácido cítrico y similares; una sal de cobre de un ácido carbámico; una sal de cobre de un ácido tiocarbámico, tal como dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dibutilditiocarbamato de cobre, N-etil-N-fenilditiocarbamato de cobre, N-pentametilenditiocarbamato de cobre o dibencilditiocarbamato de cobre; y una sal de cobre de ácido sulfónico. La sal de cobre orgánica es preferiblemente una sal de cobre de un ácido carboxílico saturado, una sal de cobre de un ácido carboxílico insaturado, una sal de cobre de un ácido carboxílico aromático o una sal de cobre de un ácido tiocarbámico, y es más preferiblemente estearato de cobre, dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre o dibutilditiocarbamato de cobre.

Desde el punto de vista de la mejora en la propiedad adhesiva, la cantidad de mezcla de la sal de cobre (a5) es de 0,01 a 5 partes en masa, preferiblemente de 0,05 a 3 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de epíclorhidrina (a1). La cantidad es más preferiblemente de 0,1 a 2 partes en masa. Cuando la cantidad está en el intervalo, se obtiene favorablemente un efecto adhesivo suficiente sin dañar las propiedades mecánicas del producto vulcanizado.

La composición de caucho para vulcanización contiene preferiblemente el agente vulcanizante (a6). El agente vulcanizante puede ser un agente vulcanizante conocido convencionalmente que coincide con un sistema vulcanizante de la composición de caucho para vulcanización. Al vulcanizar el caucho de epíclorhidrina (a1), la capa de caucho vulcanizado resultante mejora propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción. La capa también puede ganar una buena elasticidad.

Los ejemplos del agente vulcanizante (a6) incluyen agentes vulcanizantes conocidos que utilizan la reactividad de un átomo de cloro, tales como agentes vulcanizantes de poliamina, agentes vulcanizantes de tiourea, agentes vulcanizantes de tiadiazol, agentes vulcanizantes de mercaptotriazina, agentes vulcanizantes de pirazina, agentes vulcanizantes de quinoxalina, agentes vulcanizantes de bisfenol y similares.

Se proporcionan ejemplos de los agentes vulcanizantes conocidos que utilizan la reactividad de un átomo de cloro; los ejemplos de agentes vulcanizantes de poliaminas incluyen etilendiamina, hexametildiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametilentetramina, p-fenilendiamina, cumenediamina, N,N'-dicinamilideno-1,6-hexadiazina, carbamato de etilendiamina, carbamato de hexametildiamina y similares.

Los ejemplos de los agentes vulcanizantes de tiourea incluyen etilentiourea, 1,3-dietiltiourea, 1,3-dibutiltiourea, trimetiltiourea y similares.

## ES 2 768 076 T3

Los ejemplos de los agentes vulcanizantes de tiadiazol incluyen 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol-5-tiobenzoato y similares.

5 Los ejemplos de agentes vulcanizantes de mercaptotriazina incluyen 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 2-metoxi-4,6-dimercaptotriazina, 2-hexilamino-4,6-dimercaptotriazina, 2-dietilamino-4,6-dimercaptotriazina, 2-ciclohexanoamino-4,6-dimercaptotriazina, 2-dibutilamino-4,6-dimercaptotriazina, 2-anilino-4,6-dimercaptotriazina, 2-fenilamino-4,6-dimercaptotriazina y similares.

10 Los ejemplos de los agentes vulcanizantes de pirazina incluyen derivados de 2,3-dimercaptopirazina y similares. Los ejemplos de los derivados de 2,3-dimercaptopirazina incluyen pirazina-2,3-ditiocarbonato, 5-metil-2,3-dimercaptopirazina, 5-etilpirazina-2,3-ditiocarbonato, 5,6-dimetil-2,3-dimercaptopirazina, 5,6-dimetilpirazina-2,3-ditiocarbonato y similares.

15 Los ejemplos de los agentes vulcanizantes de quinoxalina incluyen derivados de 2,3-dimercaptoquinoxalina y similares. Los ejemplos de los derivados de 2,3-dimercaptoquinoxalina incluyen quinoxalina-2,3-ditiocarbonato, 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato, 6-etil-2,3-dimercaptoquinoxalina, 6-isopropilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato, 5,8-dimetilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato y similares.

20 Los ejemplos de agentes vulcanizantes de bisfenol incluyen 4,4'-dihidroxi-difenilsulfóxido, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (bisfenol S), 1,1-ciclohexiliden-bis(4-hidroxi-benceno), 2-cloro-1,4-ciclohexiliden-bis(4-hidroxi-benceno), 2,2-isopropiliden-bis(4-hidroxi-benceno) (bisfenol A), hexafluoroisopropiliden-bis(4-hidroxi-benceno) (bisfenol AF), 2-fluoro-1,4-fenil-bis(4-hidroxi-benceno) y similares.

25 En la composición de caucho para vulcanización, se puede utilizar un acelerador y retardante de vulcanización conocido junto con el agente vulcanizante en la presente invención. El acelerador de vulcanización utilizado junto con el agente vulcanizante conocido que utiliza la reactividad de un átomo de cloro incluye aminas primarias, secundarias y terciarias, sales de ácidos orgánicos o aductos de las aminas, promotores de tipo guanidina, promotores de tipo tiuram, promotores de tipo de ácido ditiocarbámico y similares. Los ejemplos del retardante incluyen N-ciclohexanotioftalmida, sales de zinc de ácidos ditiocarbámicos y similares.

30 Se proporcionan ejemplos del acelerador de vulcanización; los ejemplos particularmente preferidos de las aminas primarias, secundarias y terciarias incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias, cada una preparada a partir de un ácido alifático o alifático cíclico que tiene de 5 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos típicos de las aminas incluyen n-hexilamina, octilamina, dibutilamina, tributilamina, hexametildiamina y similares.

35 Los ejemplos del ácido orgánico que se combinará con cualquiera de las aminas para formar una sal incluyen ácidos carboxílicos, ácidos carbámicos, 2-mercaptobenzotiazol, ácido ditioposfórico y similares. Los ejemplos de la sustancia que se combinará con cualquiera de las aminas para formar un aducto incluyen alcoholes, oximas y similares. Los ejemplos de las sales de ácido orgánico o los aductos de las aminas incluyen una sal de n-butilamina/acetato, una sal de hexametildiamina/carbamato, una sal de dicitlohexilamina de 2-mercaptobenzotiazol y similares.

Los ejemplos de los promotores de tipo guanidina incluyen difenilguanidina, ditolilguanidina y similares.

45 Los ejemplos de aceleradores de vulcanización de tipo tiuram incluyen disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram y similares.

50 Los ejemplos de los promotores del tipo de ácido ditiocarbámico incluyen una sal de piperidina de pentametilditiocarbamato y similares.

55 La cantidad de mezcla del acelerador o retardante de vulcanización utilizada junto con el agente vulcanizante conocido que utiliza la reactividad de un átomo de cloro es preferiblemente de 0 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho.

60 Cuando el caucho de epiclorhidrina (a1) es un polímero que tiene un doble enlace, tal como el copolímero de epiclorhidrina/alil glicidil éter o el terpolímero de epiclorhidrina/óxido de etileno/alil glicidil éter, por ejemplo, se puede utilizar lo siguiente: un agente vulcanizante, un acelerador de vulcanización, un retardador de vulcanización, un auxiliar de promoción de vulcanización, y/o un auxiliar de entrecruzamiento que se conoce y se utiliza normalmente para vulcanizar caucho de nitrilo. Los ejemplos del agente vulcanizante incluyen agentes vulcanizantes que contienen azufre tales como azufre, disulfuro de morfolina, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, disulfuro de N,N'-dimetil-N,N'-difeniltiuram, tetrasulfuro dipentanometiltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, hexasulfuro de dipentametiltiuram y similares; agentes vulcanizantes de peróxido tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilo, 1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de benzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo y similares; agentes vulcanizantes de resina tales como resina de alquilfenol-

formaldehído y similares; agentes vulcanizantes de dioxima de quinona tales como dioxima de p-quinona, dioxima de p-p'-dibenzoilquinona y similares, y similares. Estos agentes vulcanizantes se pueden utilizar solos o en forma de una mezcla de dos o más de los mismos. Se proporcionan ejemplos del acelerador de vulcanización, el retardador de vulcanización, el auxiliar de promoción de vulcanización y el auxiliar de entrecruzamiento; el acelerador de vulcanización puede ser un acelerador de vulcanización de varios tipos, tal como cualquier promotor de aldehído y amoniaco, promotor de aldehído y amina, promotor de tiourea, promotor de guanidina, promotor de tioazol, promotor de sulfenoamida, promotor de tiuram, promotor de sal de ácido ditiocarbámico, promotor de sal de ácido ditiocarbámico, promotor de sal de ácido xantogénico y similares; el retardante de vulcanización puede ser N-nitrosodifenilamina, anhídrido ftálico, N-ciclohexiltioftalimida y similares; el auxiliar de promoción de vulcanización puede ser flor de zinc, ácido esteárico, estearato de zinc y similares; y el auxiliar de entrecruzamiento puede ser cualquier auxiliar de entrecruzamiento de dioxima de quinona, cualquier auxiliar de entrecruzamiento de metacrilato, cualquier auxiliar de entrecruzamiento de alilo, cualquier auxiliar de entrecruzamiento de maleimida y similares, y similares.

Para la resistencia al calor del caucho de epiclorhidrina (a1) y la propiedad adhesiva entre la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B), el agente vulcanizante es preferiblemente al menos un agente vulcanizante (a6) seleccionado del grupo que consiste en agentes vulcanizantes de tiourea, agentes vulcanizantes de quinoxalina, agentes vulcanizantes que contienen azufre, agentes vulcanizantes de peróxido y agentes vulcanizantes de bisfenol, y es más preferiblemente al menos un agente vulcanizante seleccionado del grupo que consiste en agentes vulcanizantes de tiourea, agentes vulcanizantes de quinoxalina y agentes vulcanizantes de bisfenol. Son particularmente preferidos los agentes vulcanizantes de quinoxalina. Estos agentes vulcanizantes se pueden utilizar solos o en forma de una mezcla de dos o más de los mismos.

La composición de caucho para vulcanización contiene el agente vulcanizante (a6) preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del caucho de epiclorhidrina (a1). La cantidad del agente vulcanizante (a6) es más preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso. Si la cantidad de agente vulcanizante es inferior a 0,1 partes en peso, el efecto de entrecruzamiento puede ser insuficiente. Si la cantidad es más de 10 partes en peso, el cuerpo conformado obtenido moldeando el cuerpo laminado de la presente invención puede volverse demasiado rígido para obtener propiedades prácticas de caucho.

Una realización preferida de la composición de caucho para vulcanización es también una realización en la que la composición contiene adicionalmente un agente vulcanizante de peróxido además de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes vulcanizantes de tiourea, agentes vulcanizantes de quinoxalina y agentes vulcanizantes de bisfenol. El agente vulcanizante de peróxido es preferiblemente peróxido de dicumilo. La cantidad del agente vulcanizante de peróxido es preferiblemente de 1,0 partes en masa o más, más preferiblemente de 2,0 partes en masa o más por 100 partes en masa del caucho de epiclorhidrina (a1). La cantidad también es preferiblemente de 5,0 partes en masa o menos para el mismo. Por ejemplo, cuando el contenido en porcentaje del compuesto (a2) o la resina epoxídica (a3) es pequeño en la composición de caucho para vulcanización, la capa de caucho (A) puede no obtener una buena propiedad adhesiva. Sin embargo, incluso cuando el contenido en porcentaje del compuesto (a2) o la resina epoxídica (a3) es pequeño, la incorporación del agente vulcanizante de peróxido hace posible que la capa (A) tenga una buena propiedad adhesiva sobre la capa de fluororresina (B).

La composición de caucho para vulcanización preferiblemente no contiene compuesto de amina ya que un compuesto de amina puede dificultar la propiedad de vulcanización o dañar las propiedades de caucho.

La composición de caucho para vulcanización puede contener adicionalmente una resina que no sea resina epoxídica para proporcionar una propiedad diferente de la del caucho de epiclorhidrina (a1) a la capa de caucho (A). Los ejemplos de la resina incluyen resina de polimetilmetacrilato (PMMA), resina de poliestireno (PS), resina de poliuretano (PUR), resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC), resina de etileno/acetato de vinilo (EVA), resina de estireno/acrilonitrilo (AS), resina de polietileno (PE), poliestireno clorado y poliestireno clorosulfonado. En este caso, la cantidad de mezcla de la resina es preferiblemente de 1 a 50 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de epiclorhidrina (a1).

De acuerdo con el propósito o la necesidad, los aditivos habituales combinables en la composición de caucho usual para vulcanización se pueden mezclar en la presente invención, ejemplos de los mismos incluyen una carga, un agente receptor de ácido, un auxiliar de trabajo, un plastificante, un suavizante, un agente antienviejamiento, un colorante, un estabilizador, un auxiliar adhesivo, un agente liberador, un agente conductor de electricidad, un agente conductor térmico, un agente no adhesivo de superficie, un adhesivo, un flexibilizador, un mejorador de la resistencia al calor, un retardante de llama, un absorbente de ultravioleta, un mejorador de resistencia al aceite, un agente espumante, un preventivo de quemaduras, un lubricante y varios otros aditivos. Los agentes vulcanizantes habituales y los aceleradores vulcanizantes diferentes de los descritos anteriormente se pueden mezclar solos o combinando dos o más de los mismos. Sin embargo, estos aditivos se pueden mezclar en una cantidad que no permita que se dañe el poder adhesivo sobre la capa de fluororresina (B), que es un propósito de la presente invención.

Los ejemplos de la carga incluyen sulfuros metálicos tales como disulfuro de molibdeno, sulfuro de hierro, sulfuro de

## ES 2 768 076 T3

cobre y similares, tierra de diatomeas, amianto, litozona (sulfuro de zinc/sulfuro de bario), grafito, negro de humo, fluoruro de carbono, fluoruro de calcio, coque, partículas finas de cuarzo, talco, arcilla, polvo de mica, wollastonita, fibra de carbono, fibra de aramida, wiskers diversos, fibra de vidrio, agentes de refuerzo orgánicos, cargas orgánicas y similares.

5 Los ejemplos del auxiliar de trabajo incluyen ácidos alifáticos superiores tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico y similares; sales de ácido alifático superior tales como estearato de sodio, estearato de zinc y similares; amidas de ácido alifático superior tales como amida esteárica, amida oleica y similares; ésteres de ácido alifático superiores tales como oleato de etilo y similares; aminas alifáticas superiores tales como estearilamina, oleilamina y similares; ceras de petróleo tales como cera de carnauba, cera de cerasina y similares; poliglicoles tales como etilenglicol, glicerina, dietilenglicol y similares; hidrocarburos alifáticos tales como vaselina, parafina y similares; y aceites de silicona, polímeros de silicona, polietileno de bajo peso molecular, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido fosfórico, colofonia, dialquilaminas (halogenadas), dialquilsulfonas (halogenadas), tensioactivos y similares.

10 Los ejemplos del plastificante incluyen derivados de ácido ftálico y derivados de ácido sebácico; los ejemplos del suavizante incluyen aceites lubricantes, aceite de proceso, alquitrán de hulla, aceite de ricino y estearato de calcio; y ejemplos del agente antiensucamiento incluyen fenilendiaminas, fosfatos, quinolinas, cresoles, fenoles, sales metálicas de ditiocarbamato y similares.

15 La composición de caucho para vulcanización se prepara mezclando y amasando el caucho de epiclohidrina (a1), el compuesto (a2), la resina epoxídica (a3) y la sustancia portadora de agua (a4) entre sí, preferiblemente mezclando y amasando la sal de cobre (a5) adicionalmente con los mismos, y opcionalmente mezclando y amasando el agente vulcanizante (a6) y los otros aditivos adicionales con los mismos.

20 La mezcla y el amasado se pueden lograr utilizando, por ejemplo, un rodillo abierto, un mezclador Banbury o una amasadora a presión a una temperatura de 100°C o inferior.

25 A continuación se describirá la capa de fluororresina (B) en el cuerpo laminado de la presente invención.

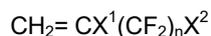
### 30 **(B) capa de fluororresina**

La capa de fluororresina (B) es una capa que comprende una composición de polímero que contiene flúor.

35 La composición de polímero que contiene flúor contiene al menos un polímero que contiene flúor (b1) que tiene una unidad de copolimerización que se origina a partir de clorotrifluoroetileno.

40 Desde el punto de vista del rendimiento de la barrera de combustible, el polímero que contiene flúor (b1) es preferiblemente una fluororresina, y es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y copolímero de CTFE.

45 El copolímero CTFE contiene preferiblemente una unidad de copolimerización (unidad de CTFE) que se origina a partir de CTFE y una unidad de copolimerización que se origina a partir de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente: tetrafluoroetileno (TFE); hexafluoropropileno (HFP); perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE); fluoruro de vinilideno (VdF); fluoruro de vinilo; hexafluoroisobuteno; un monómero representado por la siguiente fórmula:



50 en donde X<sup>1</sup> es H o F, X<sup>2</sup> es H, F o Cl, y n es un número entero de 1 a 10; etileno; propileno; 1-buteno; 2-buteno; cloruro de vinilo; y cloruro de vinilideno. El copolímero de CTFE es más preferiblemente un perhalopolímero.

55 El copolímero de CTFE contiene más preferiblemente una unidad de CTFE y una unidad de copolimerización que se origina a partir de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en TFE, HFP y PAVE, y está más preferiblemente compuesto sustancialmente de solo la unidad o unidades de copolimerización. Se prefiere que el copolímero de CTFE no contenga un monómero que tenga un enlace CH, tal como etileno, fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y similares, para hacer que la capa de fluororresina (B) tenga baja permeabilidad al combustible. Por lo general, es difícil que cualquier perhalopolímero se una al caucho; sin embargo, de acuerdo con la estructura de la presente invención, la adhesión entre capas entre la capa de fluororresina y la capa de caucho es fuerte incluso cuando la capa de fluororresina es una capa que es una capa de perhalopolímero.

60 El copolímero de CTFE tiene preferiblemente unidades de CTFE en una proporción de 10 a 90% en moles de las unidades de monómero completas.

65 El copolímero de CTFE es en particular preferiblemente un copolímero que contiene una unidad de CTFE, una unidad de TFE y una unidad de monómero (α) que se origina a partir de un monómero (α) copolimerizable con estas

unidades.

En la estructura molecular del copolímero de CTFE, la "unidad de CTFE" y la unidad de "TFE" son, respectivamente, un radical (-CFCl-CF<sub>2</sub>-) originado a partir de CTFE, y un radical (-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-) originado a partir de TFE. De manera similar, en la estructura molecular del copolímero de CTFE, la "unidad de monómero (α)" es un radical al que se añade el monómero (α).

El monómero (α) no está particularmente limitado en la medida en que el monómero es un monómero copolimerizable con CTFE y TFE. El monómero puede ser, por ejemplo, etileno (Et); fluoruro de vinilideno (VdF); un perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE) representado por CF<sub>2</sub>=CF-OR<sup>f1</sup> en donde R<sup>f1</sup> es un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; un monómero de vinilo representado por CX<sup>3</sup>X<sup>4</sup>=CX<sup>5</sup>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X<sup>6</sup> en donde X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> y X<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, y X<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro, y n es un número entero de 1 a 10; o un derivado de alquil perfluoroviniléter representado por CF<sub>2</sub>=CF-OCH<sub>2</sub>-R<sup>f2</sup> en donde R<sup>f2</sup> es un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono. El monómero es en particular preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en el monómero de vinilo y el derivado de alquil perfluoroviniléter descrito anteriormente, y es más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PAVE y HFP.

El derivado de alquil perfluorovinil éter es preferiblemente un derivado en el que R<sup>f2</sup> es un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, más preferiblemente CF<sub>2</sub>=CF-OCH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

Acerca de la razón entre las unidades de CTFE y las unidades de TFE en el copolímero de CTFE, la proporción de las unidades de CTFE es de 15 a 90% en moles, mientras que la de las unidades de TFE es de 85 a 10% en moles. Más preferiblemente, la proporción de las unidades de CTFE es de 20 a 90% en moles, mientras que la de las unidades de TFE es de 80 a 10% en moles. Más preferido es un copolímero compuesto de 15 a 25% en moles de unidades de CTFE, y de 85 a 75% en moles de unidades de TFE.

El copolímero de CTFE es preferiblemente un copolímero en el que la proporción total de unidades de CTFE y unidades de TFE es de 90 a 99,9% en moles y la proporción de unidades de monómero (α) es de 0,1 a 10% en moles. Si la proporción de unidades de monómero (α) es inferior al 0,1% en moles, la capa de fluororresina (B) puede tener conformabilidad, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y resistencia al agrietamiento por combustible insuficientes. Si la proporción es superior a 10% en moles, la capa de fluororresina (B) tiende a tener baja permeabilidad al combustible, resistencia al calor y propiedades mecánicas insuficientes.

El polímero que contiene flúor (b1) es más preferiblemente PCTFE, o copolímero de CTFE/TFE/PAVE. El copolímero de CTFE/TFE/PAVE es un copolímero compuesto sustancialmente por solo CTFE, TFE y PAVE. El PCTFE y el copolímero de CTFE/TFE/PAVE no tienen cada uno un átomo de hidrógeno unido directamente a ningún átomo de carbono que constituya la cadena principal, por lo que la desfluorohidrogenación del mismo no avanza. Por lo tanto, es imposible utilizar un método convencional de mejora de la propiedad adhesiva utilizando un enlace insaturado formado en un polímero que contiene flúor por reacción de desfluorohidrogenación.

Los ejemplos de PAVE incluyen perfluoro(metil vinil éter) (PMVE), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE), perfluoro(propil vinil éter) (PPVE) y perfluoro(butil vinil éter). De estos ejemplos, se prefiere al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PMVE, PEVE y PPVE.

La proporción de unidades de PAVE es preferiblemente de 0,5% en moles o más de las unidades monoméricas totales, y de 5% en moles o menos de las mismas.

Las proporciones respectivas de las unidades de CTFE y las otras unidades constitutivas son valores obtenidos al realizar la espectrometría de RMN F<sup>19</sup>.

El polímero que contiene flúor (b1) puede ser un polímero en el que se introduce al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos carbonilo, un grupo hidroxilo, grupos heterocíclicos y grupos amino en un extremo de cadena principal y/o una cadena lateral del polímero.

En la presente memoria descriptiva, los "grupos carbonilo" son cada uno un grupo de carbono bivalente constituido por un doble enlace carbono-oxígeno, y un ejemplo típico del mismo es un grupo representado por -C(=O)-. El grupo funcional reactivo que contiene cualquiera de los grupos carbonilo no está particularmente limitado. Los ejemplos de los mismos incluyen un grupo carbonato, un grupo haluro carboxílico (grupo halogenoformilo), un grupo formilo, un grupo carboxilo, un enlace éster (-C(=O)O-), un enlace anhídrido de ácido (-C(=O)OC(=O)-), un grupo isocianato, un grupo amida, un grupo imida (-C(=O)-NH-C(=O)-), un enlace uretano (-NH-C(=O)O-), un grupo carbamoilo (NH<sub>2</sub>-C(=O)-), un grupo carbamoiloxilo (NH<sub>2</sub>-C(=O)O-), un grupo ureido (NH<sub>2</sub>-C(=O)-NH-), un grupo oxamoilo (NH<sub>2</sub>-C(=O)-C(=O)-), y otros grupos que tienen cada uno, en una estructura química de los mismos, un grupo carbonilo.

Acerca de, por ejemplo, los grupos amida, imida, carbamoilo, carbamoiloxi, ureido y oxamoilo, y el enlace uretano,

## ES 2 768 076 T3

un átomo de hidrógeno unido a su átomo de nitrógeno puede estar sustituido con un grupo hidrocarbonado tal como un grupo alquilo y similares.

5 El grupo funcional reactivo es preferiblemente un grupo amida, carbamoilo, hidroxilo, carboxilo, carbonato o halógeno, o un enlace de anhídrido de ácido, y es más preferiblemente un grupo amida, carbamoilo, hidroxilo, carbonato o halógeno, o un enlace anhídrido de ácido ya que el grupo se introduce fácilmente y el polímero que contiene flúor (b1) tiene una resistencia al calor adecuada y una buena propiedad adhesiva a temperaturas relativamente bajas.

10 El polímero que contiene flúor (b1) se puede obtener mediante un método de polimerización conocido convencionalmente, tal como polimerización en suspensión, polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización en masa. En la polimerización, las condiciones individuales tales como la temperatura y la presión, y el iniciador de polimerización y otros aditivos se pueden decidir apropiadamente de acuerdo con la composición y la cantidad del polímero que contiene flúor (b1).

15 El punto de fusión del polímero que contiene flúor (b1) no está particularmente limitado, y es preferiblemente de 160 a 270°C.

20 El punto de fusión del polímero que contiene flúor (b1) se obtiene como una temperatura correspondiente al valor máximo en una curva de calor de fusión obtenida cuando la temperatura del polímero se eleva a una velocidad de 10°C/minuto, utilizando un instrumento DSC (fabricado por Seiko Instruments Ltd.). Acerca de la MFR del mismo, se utiliza un Melt Indexer (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) para medir el peso (g) del polímero que fluye, por período unitario (10 minutos), desde su boquilla que tiene un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm bajo una carga de 5 kg a cada temperatura.

25 El peso molecular del polímero que contiene flúor (b1) está preferiblemente dentro de un intervalo de valores que permite que un cuerpo conformado obtenido a partir del mismo exhiba buenas propiedades mecánicas, baja permeabilidad al combustible y otras. En el caso de utilizar, por ejemplo, el índice de fluidez (MFR) como índice del peso molecular, el MFR es preferiblemente de 0,5 a 100 g/10 minutos a cualquier temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 230 a 350°C, que es un intervalo de temperatura habitual en el que el polímero que contiene flúor es moldeable. El MFR es más preferiblemente de 2 a 50 g/10 minutos, más preferiblemente de 5 a 35 g/10 minutos.

30 La capa de fluororresina (B) en la presente invención puede ser una capa que contiene una especie del polímero que contiene flúor (b1), o una capa que contiene dos o más especies del mismo.

35 Cuando el cuerpo laminado de la presente invención se utiliza como material constituyente alrededor del combustible, el coeficiente de permeabilidad al combustible de la capa de fluororresina (B) en el cuerpo laminado es preferiblemente de 1,0 g-mm/m<sup>2</sup>/día o menos, más preferiblemente 0,6 g-mm/m<sup>2</sup>/día o menos, incluso más preferiblemente 0,4 g-mm/m<sup>2</sup>/día o menos.

40 Acerca del coeficiente de permeabilidad al combustible, una lámina obtenida a partir de una resina que se debe medir se coloca en una copa de medición del coeficiente de permeabilidad al combustible en la que se carga una mezcla disolvente de isooctano/tolueno/etanol, obteniéndose este disolvente mezclando isooctano, tolueno y etanol a una razón en volumen de 45/45/10; y posteriormente se mide un cambio en la masa del sistema resultante a 60°C y a continuación se calcula el coeficiente a partir del cambio de masa.

45 Cuando el polímero que contiene flúor (b1) es un polímero que tiene en su extremo un grupo funcional reactivo específico en la presente invención, la capa de fluororresina (B) mejora su propiedad adhesiva sobre la capa de caucho (A). Por lo tanto, es posible proporcionar un producto conformado (tal como un depósito para combustible) que tenga excelente en resistencia al impacto y robustez.

50 Cuando el polímero que contiene flúor (b1) es un polímero per-halogenado, el producto mejora su resistencia química y su baja permeabilidad al combustible. El polímero per-halogenado es un polímero en el que los átomos de halógeno están unidos, respectivamente, a todos los átomos de carbono que constituyen una cadena principal del polímero.

55 La capa de fluororresina (B) puede ser una capa en la que se puede mezclar una carga que puede ser de varios tipos de acuerdo con el propósito o uso. Los ejemplos de la carga incluyen polvo inorgánico, fibra de vidrio, polvo de carbono, fibra de carbono y óxidos metálicos.

60 Por ejemplo, para disminuir adicionalmente la permeabilidad al combustible del cuerpo laminado, se puede añadir lo siguiente: un mineral de arcilla laminar de tipo esmectita, tal como montmorilonita, beidelita, saponita, nontronita, hectorita, sauconita, estevensita y similares; o un mineral finamente laminar que tiene una alta razón dimensional, tal como mica y similares.

65

## ES 2 768 076 T3

- 5 Para conferir electroconductividad, se puede añadir una carga electroconductora. La carga electroconductora no está particularmente limitada, y puede ser, por ejemplo, polvo o fibra de una sustancia electroconductora simple tal como un metal, carbono y similares; polvo de un compuesto electroconductor tal como óxido de zinc y similares; o polvo electroconductor sometido a tratamiento de superficie y similares. Cuando se mezcla la carga electroconductora, se prefiere fundir y amasar la materia prima de la carga para formar gránulos de antemano.
- 10 El polvo de sustancia simple electroconductor o la fibra de sustancia simple electroconductora no están particularmente limitados. Los ejemplos de los mismos incluyen polvo de un metal tal como cobre, níquel y similares; fibra de un metal tal como hierro, acero inoxidable y similares; negro de humo o fibra de carbono; y fibrillas de carbono descritas en el documento JP-A-3-174018, y otros.
- 15 El polvo electroconductor sometido a tratamiento de superficie es un polvo obtenido sometiendo la superficie del polvo no electroconductor de esferas de vidrio, óxido de titanio u otro tipo a tratamiento electroconductor.
- 20 El método para el tratamiento electroconductor de superficie no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, pulverización de metal, chapado sin electrodos o similares.
- Entre las cargas electroconductoras, se utiliza preferiblemente negro de humo ya que la sustancia es ventajosa para la eficiencia económica y la prevención de la acumulación de carga estática.
- 25 La resistividad volumétrica de la composición polimérica que contiene flúor en la que se mezcla la carga electroconductora es preferiblemente de  $1 \times 10^0$  a  $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . El límite inferior de la misma es más preferiblemente de  $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ . El límite superior de la misma es más preferiblemente de  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ .
- Además de la carga, se puede mezclar cualquier aditivo, incluyendo los ejemplos del mismo un estabilizador térmico, un agente de refuerzo, un absorbente ultravioleta, un pigmento o algún otro.
- 30 El cuerpo laminado de la presente invención se puede producir laminando la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) una sobre otra. En el cuerpo laminado de la presente invención, se pueden laminar su capa de caucho (A) y otra capa de caucho (A) en ambos lados de su capa de fluororresina (B), respectivamente; o se pueden laminar su capa de fluororresina (B) y otra capa de fluororresina (B) en ambos lados de su capa de caucho (A), respectivamente. Su capa de caucho (A) puede estar laminada en un solo lado de su capa de fluororresina (B).
- 35 La laminación de cualquiera de las capas de caucho (A) y cualquiera de las capas de fluororresina (B) se puede lograr mediante una cualquiera de los métodos de conformación de las materias primas correspondientes por separado en la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B), respectivamente, y a continuación laminando las capas de una manera tal como compresión; un método de conformación de los mismos materiales simultáneamente en la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) para laminar estas capas; y un método para aplicar la capa de fluororresina (B) sobre la capa de caucho (A).
- 40 En el método de conformación de las materias primas por separado en la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B), respectivamente, y a continuación laminación de las capas de una manera tal como compresión y similares, es permisible adoptar un método de conformación del polímero que contiene flúor solo, y un método de conformación de la composición de caucho para vulcanización sola.
- 45 En la conformación en la capa de caucho (A), la composición de caucho para vulcanización se puede realizar en un cuerpo conformado que puede tener diversas formas, por ejemplo, en forma de lámina, forma tubular y similares mediante moldeo por compresión con calentamiento, moldeo por transferencia, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, calandrado, revestimiento o algún otro método.
- 50 La conformación en la capa de fluororresina (B) se puede lograr mediante moldeo por compresión con calentamiento, moldeo por extrusión de masa fundida, moldeo por inyección, recubrimiento (ejemplos de los mismos incluyen el recubrimiento de polvo) o algún otro método. En la conformación, se puede utilizar una máquina utilizada habitualmente para la conformación de polímeros que contienen flúor, incluyendo los ejemplos de la misma una máquina de moldeo por inyección, una máquina de moldeo por soplado, una máquina de moldeo por extrusión y diversas máquinas de revestimiento. Por lo tanto, se pueden producir cuerpos laminados en diversas formas, tales como una forma de lámina y una forma tubular. De estos métodos de moldeo, se prefiere el moldeo por extrusión de masa fundida desde el punto de vista de una buena productividad.
- 55 El método para conformar las materias primas en la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) simultáneamente para laminar estas capas puede ser un método de uso de la composición de caucho para la vulcanización para formar la capa de caucho (A) y el polímero que contiene flúor (b1) para formar la capa de fluororresina (B) para lograr la conformación simultáneamente con el laminado mediante moldeo por compresión multicapa, moldeo por transferencia multicapa, moldeo por extrusión multicapa, moldeo por inyección multicapa, un método de duplicación, o algún otro método. De acuerdo con este método, la capa de caucho (A), que es un cuerpo conformado no vulcanizado, y la capa de fluororresina (B) se pueden laminar simultáneamente la una con la otra;
- 60
- 65

## ES 2 768 076 T3

por lo tanto, no es especialmente necesario utilizar ninguna etapa para hacer que la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) se adhieran estrechamente entre sí. Además, este método es adecuado para obtener una fuerte adhesión entre ellas en una etapa de vulcanización posterior.

5 El cuerpo laminado de la presente invención puede ser un cuerpo laminado de la capa de caucho (A) que está en un estado no vulcanizado, y la capa de fluororresina (B). Al vulcanizar este cuerpo laminado no vulcanizado, estas capas pueden conseguir una firme fuerza adhesiva entre capas.

10 En consecuencia, la presente invención también se refiere a un cuerpo laminado obtenido vulcanizando el cuerpo laminado no vulcanizado de la presente invención, en el que una capa de caucho (A1) obtenida vulcanizando la capa de caucho (A) se une a la capa de fluororresina (B) mediante vulcanización (en adelante, este cuerpo laminado puede denominarse "cuerpo laminado vulcanizado").

15 Para el tratamiento de vulcanización, se puede adoptar un método y condiciones conocidas convencionalmente para vulcanizar una composición de caucho para vulcanización. Los ejemplos del método incluyen un método de vulcanización del cuerpo laminado no vulcanizado durante un período prolongado y un método para someter el cuerpo laminado no vulcanizado a un tratamiento de calentamiento como pretratamiento durante un período relativamente corto (también se causa la vulcanización del cuerpo), y posterior vulcanización el cuerpo laminado durante un largo período. De estos métodos, se prefiere el método para someter el cuerpo laminado no vulcanizado a un tratamiento de calentamiento como pretratamiento durante un período relativamente corto, y posteriormente vulcanización del cuerpo laminado durante un período prolongado ya que se logra fácilmente una estrecha adhesión entre la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) en el pretratamiento y adicionalmente la capa de caucho (A) ya está vulcanizada en el pretratamiento para tener una forma estable, de modo que se puede seleccionar un método para sostener el cuerpo laminado en la vulcanización posterior entre varios métodos.

25 Las condiciones para el tratamiento de vulcanización no están particularmente limitadas, y pueden ser condiciones normales. Se prefiere realizar el tratamiento a 160 a 170°C durante 10 a 80 minutos, utilizando, por ejemplo, vapor, una prensa, un horno, un baño de aire, rayos infrarrojos, microondas, vulcanización con recubrimiento de plomo o similares. El tratamiento se realiza más preferiblemente a 160°C durante 20 a 45 minutos.

30 En el cuerpo laminado vulcanizado resultante, la capa de caucho vulcanizado (A1) y la capa de fluororresina (B) se unen entre sí mediante la vulcanización, de modo que se genera una fuerte fuerza adhesiva entre capas.

35 El cuerpo laminado de la presente invención (cada uno del cuerpo laminado no vulcanizado y el cuerpo laminado vulcanizado del mismo) tiene una estructura de dos capas de su capa de caucho (A o A1; en adelante, la capa de caucho (A) es representativa de las capas A y A1), y su capa de fluororresina (B), o una estructura de tres capas como (A)-(B)-(A), o (B)-(A)-(B). El cuerpo laminado puede tener una estructura de tres capas en la que un polímero (C) distinto de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) se une a una de las dos, o a una estructura superior de múltiples capas. La estructura de tres capas de (A)-(B)-(C) también es una realización preferida. En el cuerpo laminado de la presente invención, es permisible que la capa de caucho (A) se lamine en uno de ambos lados de la capa de fluororresina (B), y adicionalmente la capa de polímero (C) distinta de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) se lamina en el otro lado; o que la capa de caucho (A) y otra capa de caucho (A) se laminan en ambos lados de la capa de fluororresina (B), respectivamente, y adicionalmente la capa de polímero (C) distinta de la capa de fluororresina (B), y/u otra capa de polímero (C) se lamina o laminan en un solo lado de la misma o en ambos lados de la misma, respectivamente.

45 Las capas de polímero (C) pueden ser cada una una capa de caucho (C1) distinta de las capas de caucho (A). El cuerpo laminado puede tener una o dos de las capas C en un solo lado del exterior de las capas (A) de las capas (A)-(B)-(A), o en ambos lados de las mismas, respectivamente.

50 El material de la capa de caucho (C1) es, por ejemplo, un caucho distinto del caucho de epiclorhidrina. El material puede ser un caucho que contiene flúor o un caucho sin flúor. Desde el punto de vista de la resistencia al combustible y el rendimiento de la barrera de combustible, el material es preferiblemente un caucho que contiene flúor. Desde el punto de vista de una buena resistencia al frío y del bajo coste, el material es un caucho sin flúor.

55 Los ejemplos específicos del caucho sin flúor incluyen cauchos de dieno tales como caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), o un producto hidrogenado del mismo (HNBR), caucho de estireno/butadieno (SBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de butadieno (BR), caucho natural (NR), caucho isopreno (IR) y similares; caucho de copolímero de etileno/propileno/termonómero, caucho de silicona, caucho de butilo, caucho acrílico y similares.

60 El caucho sin flúor es preferiblemente cualquier caucho de dieno ya que el caucho tiene buena resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia a la intemperie y moldeabilidad por extrusión. El caucho es más preferiblemente NBR o HNBR. El polímero (C) está elaborado preferiblemente de caucho de acrilonitrilo/butadieno, o un producto hidrogenado del mismo.

65 También se pueden mezclar un agente vulcanizante y otros agentes de composición en la composición de caucho

no vulcanizado que forma la capa de caucho (C1).

A continuación se describirá la estructura de capas del cuerpo laminado de la presente invención.

5 **(1) Estructura de dos capas de la capa de caucho (A)-capa de fluororresina (B)**

Esta estructura es una estructura básica. Como se describió anteriormente, cuando una capa de fluororresina (B) y una capa de caucho (A) se laminan convencionalmente entre sí, las etapas se pueden complicar ya que la adhesión entre las capas (capa de fluororresina/capa de caucho) es insuficiente, las etapas son, por ejemplo, etapas de tratamiento de la superficie del lado de la resina, de aplicación de un adhesivo por separado en las superficies entre las capas y de enrollamiento de una película en forma de cinta sobre el laminado para fijar las dos capas entre sí. Sin embargo, al vulcanizar la composición de caucho sin realizar etapas tan complicadas, las capas se unen entre sí mediante la vulcanización para que se logre una adhesión químicamente fuerte.

15 **(2) Estructura de tres capas de capa de caucho-capa de fluororresina (B)-capa de caucho**

Esta estructura se clasifica en (A)-(B)-(A) y (B)-(A)-(C1). Cuando se requiere capacidad de sellado, por ejemplo, en una región de unión de una tubería de combustible, se desea disponer capas de caucho en ambos lados de la misma. Las capas de caucho internas y externas pueden ser del mismo tipo o diferentes.

20 Acerca de la estructura de tres capas de (A)-(B)-(C1), la capa de caucho (C1) es preferiblemente una capa elaborada de NBR o HNBR.

25 La resistencia química y la baja permeabilidad al combustible de un tubo de combustible se mejoran convirtiendo el tubo en una estructura de tipo (A)-(B)-(C1) y colocando la capa de caucho (C1) que es una capa de caucho que contiene flúor como un interior capa del tubo.

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

30 Esta estructura es una estructura de tres capas de (B)-(A)-(B), y las capas de resina internas y externas pueden ser iguales o diferentes.

**(4) Estructura de tres capas de capa de fluororresina (B)-capa de caucho (A)-capa de caucho (C1)**

35 **(5) Estructura de cuatro capas, o cualquier estructura de capas superior**

40 De acuerdo con el propósito, cualquier capa de caucho (A) o (C), o cualquier capa de resina (B) se puede laminar más sobre cada una de las estructuras de tres capas (2) a (4). Se puede laminar una pieza de lámina metálica o alguna otra capa, o se puede interponer una capa adhesiva entre las capas, excepto entre la capa de caucho (C) y la capa de fluororresina (B).

Cada una de las estructuras de tres capas se puede laminar sobre una capa de polímero (C) para producir un cuerpo de revestimiento.

45 El grosor, la forma y otros factores de cada una de las capas se pueden seleccionar apropiadamente de acuerdo con el propósito de uso o la forma de uso del cuerpo laminado, y otros.

Se puede colocar apropiadamente una capa de refuerzo de, por ejemplo, hilo de refuerzo para mejorar la resistencia a la presión.

50 El cuerpo laminado de la presente invención, particularmente, el cuerpo laminado vulcanizado del mismo tiene no solo baja permeabilidad al combustible sino también resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al fueloil, resistencia LLC, resistencia al vapor, resistencia a la intemperie y resistencia al ozono, y puede ser suficientemente resistente incluso cuando se utiliza en condiciones severas. Por lo tanto, el cuerpo laminado es utilizable para diversos artículos.

55 El cuerpo laminado tiene propiedades adecuadas para retenes para juntas, empaquetaduras de tipo sin contacto o de tipo contacto (tales como empaquetaduras autosellantes, anillos de pistón, empaquetaduras en forma de anillo dividido, retenes mecánicos, retenes de aceite y otros), fuelles, diafragmas, manguitos, tubos, cables eléctricos y otros, que requieren resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al fueloil, resistencia LLC y resistencia al vapor, para componentes eléctricos básicos, componentes eléctricos de sistemas de control y componentes eléctricos accesorios de equipos eléctricos en un cuerpo de motor, un sistema de movimiento principal, un sistema de válvula móvil, sistemas de lubricación/refrigeración, un sistema de combustible, sistemas de inducción/escape y otros de un motor para un automóvil, un sistema de transmisión y otros de un sistema de conducción, un sistema de dirección de un chasis de automóvil, un sistema de frenos y otros.

## ES 2 768 076 T3

Específicamente, el cuerpo laminado se puede utilizar, por ejemplo, en los siguientes artículos:

Una junta de culata, una junta de tapa de culata y una empaquetadura para el cárter, juntas tales como una junta general, juntas tóricas, empaquetaduras, retenes para, por ejemplo, una junta de la tapa de la correa de distribución, un manguito de control, otros manguitos, un caucho resistente a la vibración del soporte del motor y un material de sellado para una válvula de alta presión dentro de un sistema de almacenamiento de hidrógeno en el cuerpo del motor.

Retenes del eje, tales como un retén del eje del cigüeñal y un retén del árbol de levas en el sistema de movimiento principal.

Retenes para el cono de válvula de una válvula de motor en el sistema de válvula móvil.

Un manguito refrigerador de aceite del motor, un manguito de retorno de aceite, una junta de sellado y otras de un enfriador de aceite de motor, un manguito de agua alrededor de un radiador y un manguito de aceite de bomba de vacío de una bomba de vacío en los sistemas lubricantes/refrigerantes.

Un retén de aceite, un diafragma, una válvula y otros de una bomba de combustible, un manguito de llenado (cuello), un manguito de suministro de combustible, un manguito de retorno de combustible, un manguito de vapor (evaporación) y otros manguitos de combustible, un manguito para interior de depósitos, un retén de llenado, una empaquetadura de depósito, un soporte para bomba de combustible en el interior de depósitos y otros de un depósito de combustible, un cuerpo de manguito, una junta tórica de conector y otros de un tubo de conductos de combustible, un anillo de amortiguación de inyector, un anillo de retén de inyector, una junta tórica del inyector, un diafragma regulador de presión, una válvula de retención y otros de un sistema de inyección de combustible, un pétalo de flor de válvula de aguja, un pistón de la bomba del acelerador, una junta de brida, un manguito de control y otros de un carburador, un asiento de válvula, un diafragma y otros de un sistema de control de aire compuesto (CAC) en el sistema de combustible. El cuerpo laminado es particularmente adecuado para un manguito de combustible y un manguito dentro del depósito de un depósito de combustible.

Una empaquetadura del colector de admisión y una empaquetadura del colector de escape de un colector, un diafragma, un manguito de control, un manguito de control de emisiones y otros de un EGR (recirculador de gases de escape), un diafragma y otros de un BPT, un asiento de la válvula para la prevención de postcombustión y otros de una válvula AB, una empaquetadura del cuerpo del acelerador de un acelerador, y un manguito de aceite (suministro) del turbocompresor, un manguito de aceite (retorno) del turbocompresor, un manguito de aire del turbocompresor, un manguito del refrigerador del aire de carga "intercooler", un retén del eje de la turbina y otros de un turbocompresor en los sistemas de inducción/escape,

Un retén de cojinete, un retén de aceite, una junta tórica, una empaquetadura, un manguito del convertidor de par relacionada con una transmisión, y un manguito de aceite de transmisión, un manguito ATF, una junta tórica, una empaquetadura y otros de un AT en el sistema de transmisión.

Un manguito de aceite del sistema de dirección y otros en el sistema de dirección.

Un retén de aceite, una junta tórica, un manguito de aceite de empaquetadura y de frenado, una válvula atmosférica, una válvula de vacío, un diafragma y otros de un servofreno de vacío, una copa de pistón (copa de caucho) y otros de un cilindro maestro, un retén de pinza de freno y guardapolvos en el sistema de frenado.

Aisladores o fundas de cables eléctricos (guarnición) como componentes eléctricos básicos y tubos de componentes exteriores de la guarnición.

Materiales de revestimiento de varias líneas de sensores como componentes eléctricos de sistemas de control.

Una junta tórica, una empaquetadura y un manguito de refrigeración del aire acondicionado de un automóvil como uno de los componentes eléctricos accesorios, y una escobilla de limpiaparabrisas como componente exterior.

El cuerpo laminado es adecuado para lo siguiente, además de los artículos del automóvil: empaquetaduras, juntas tóricas, manguitos, otros materiales de sellado, diafragmas y válvulas para resistencia al aceite, resistencia química, resistencia al calor, resistencia al vapor o resistencia a la intemperie en transportes como tales barcos y aviones; empaquetaduras, juntas tóricas, materiales de sellado, diafragmas, válvulas, manguitos, rollos, tubos, revestimientos para resistencia química y forros para los mismos en plantas químicas; empaquetaduras, juntas tóricas, tubos, materiales de sellado, correas, diafragmas, válvulas, rollos y tubos para los mismos en maquinaria para plantas de alimentos y maquinaria para alimentos (incluidos artículos para el hogar); empaquetaduras, juntas tóricas, tubos, materiales de sellado, diafragmas, válvulas y tubos para los mismos en maquinaria para plantas de energía atómica; empaquetaduras, juntas tóricas, manguitos, materiales de sellado, diafragmas, válvulas, rollos, tubos, revestimientos, mandriles, cables eléctricos, juntas flexibles, correas, placas de caucho, burlletes y cuchillas enrollables de máquinas copadoras de PPC para lo mismo en maquinaria OA y componentes industriales en general. Por ejemplo, un material de caucho de respaldo de un diafragma de PTFE tiene una propiedad de

deslizamiento deficiente, lo que causa el problema de que el material se desgasta o se rompe cuando se utiliza. Sin embargo, el uso del cuerpo laminado de la presente invención hace posible superar este problema. Por lo tanto, el cuerpo laminado se puede utilizar favorablemente.

5 En el uso del material de sellado de caucho para alimentos, convencionalmente se causa el problema de que a partir del material de sellado de caucho se puede incorporar un olor, una viruta rota de caucho y otros a los alimentos. Sin embargo, el uso del cuerpo laminado de la presente invención hace posible superar este problema. Por lo tanto, el cuerpo laminado se puede utilizar favorablemente. Un material de caucho como material de sellado para un conducto en el que se utiliza un disolvente de material de sellado de caucho con fines medicinales o químicos tiene el problema de que el material se hincha en el disolvente. Sin embargo, mediante el uso del cuerpo laminado de la presente invención, su resina cubre el material de caucho, superando así el problema. En el campo industrial general, el cuerpo laminado se puede utilizar adecuadamente para un rodillo de caucho, una junta tórica, una empaquetadura, un material de sellado y otros para mejorar la resistencia, la propiedad de deslizamiento, la resistencia química y el rendimiento de permeación del material de caucho. El cuerpo laminado se puede utilizar de manera adecuada, particularmente, para la empaquetadura de una batería de iones de litio, ya que el cuerpo puede mantener simultáneamente la resistencia química y el rendimiento de sellado. El cuerpo laminado se puede utilizar adecuadamente para otros artículos para los que se requiere un rendimiento de deslizamiento basado en una baja fricción.

20 El cuerpo laminado se puede utilizar adecuadamente, particularmente, para cualquier tubo o manguito aparte de dichos artículos. En otras palabras, el cuerpo laminado se elabora preferiblemente en tubos o manguitos. El cuerpo laminado se puede utilizar adecuadamente para un tubo o manguito de conducción de combustible para un automóvil, entre los tubos, desde el punto de vista de la resistencia al calor y la baja permeabilidad del combustible del mismo.

25 La conducción de combustible elaborada a partir del cuerpo laminado de la presente invención se puede producir mediante un método habitual. El método de producción no está particularmente limitado.

### Ejemplos

30 A continuación se describirá la presente invención por medio de ejemplos de trabajo. Sin embargo, la presente invención no se limita solo a los ejemplos.

35 De aquí en adelante, se hará una descripción acerca de una fluororresina utilizada en cada uno de los ejemplos de trabajo, y ejemplos comparativos, y métodos de medición de los mismos.

#### (1) Punto de fusión

40 Se usó un aparato para DSC de tipo Seiko para registrar un pico de calor de fusión cuando la temperatura de la resina se elevaba a una velocidad de 10°C/min. La temperatura correspondiente al valor máximo se definió como el punto de fusión.

#### (2) MFR (Índice de fluidez)

45 Se usó un indexador de fusión (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) para medir el peso (g) del polímero que fluye, por período unitario (10 minutos), desde su boquilla que tiene un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm bajo una carga de 5 kg a cada temperatura.

#### (3) Medición del coeficiente de permeabilidad al combustible de la monocapa

50 Los gránulos de la resina se pusieron cada uno en un molde que tenía un diámetro de 120 mm, y el molde se colocó en una máquina de prensa calentada a 300°C. La resina se prensó en estado fundido a una presión de aproximadamente 2,9 MPa para producir una lámina que tenía un espesor de 0,15 mm. La lámina resultante se colocó en un vaso medidor de coeficiente de permeabilidad, fabricado de SUS 316 y con un diámetro interior de 40 mm y una altura de 20 mm, en el que se colocaron 18 ml de CE10 (combustible obtenido al mezclar una mezcla de isooctano y tolueno que tenía una razón volumétrica de 50/50 con 10% en volumen de etanol). Se midió un cambio en la masa a 60°C hasta 1000 horas. El coeficiente de permeabilidad al combustible (g·mm/m<sup>2</sup>/día) se calculó a partir del cambio de masa por período unitario, el área de superficie de la zona de contacto con el líquido de la lámina y el grosor de la lámina.

60 Las fluororresinas respectivas en los ejemplos de trabajo y los ejemplos comparativos son resinas que se muestran en la Tabla 1 descrita a continuación.

## ES 2 768 076 T3

[Tabla 1]

	Polímero que contiene flúor	Punto de fusión (°C)	MFR (g/10 minutos) (temperatura de medición)	Coefficiente de permeación de combustible (g-mm/m <sup>2</sup> /día)	Espesor de lámina de fluororresina (µm)
Fluororresina (1)	copolímero de CTFE/TFE/PPVE 21,3/76,3/2,4 (% en moles)	246	29,2 (297°C)	0,4	120
Fluororresina (2)	copolímero de CTFE/TFE/PPVE 21,3/76,3/2,4 (% en moles)	246	7,5 (297°C)	0,4	120

### (Composiciones de caucho para vulcanización 1 a 8 y A a C)

5 Se utilizó un rodillo abierto de 8 pulgadas, cuya temperatura se ajustó a 40°C, para mezclar y amasar algunos materiales que se muestran en la Tabla 2 que se describe a continuación para producir cada una de las composiciones de caucho 1 a 8 y A a C para vulcanización con un espesor de aproximadamente 3 mm. En la Tabla 2, cada número representa un valor de partes en masa de uno de los materiales.

### 10 (Ejemplos 1 a 8, y Ejemplo comparativo 3)

15 Las láminas de cada una de las composiciones de caucho para vulcanización que se muestran en la Tabla 2, cuyos respectivos espesores fueron de aproximadamente 3 mm, se colocaron sobre las láminas de fluororresina, respectivamente, cuyo grosor se muestra en la Tabla 1. En cada uno de los cuerpos laminados resultantes, en uno de sus extremos, se intercaló entre las dos láminas una película de resina (película de liberación que tenía un espesor de 10 µm) que tenía una anchura de aproximadamente 10 a 15 mm. Posteriormente, la lámina resultante se insertó en un molde en el que se ajustó un separador preparado a partir de un metal, para proporcionar un espesor de 2 mm. El molde se presionó a 170°C durante 15 minutos para producir un cuerpo laminado en forma de lámina. 20 El cuerpo laminado resultante se cortó en tres tiras, cada una con un ancho de 10 mm x una longitud de 40 mm. De cada una de las tiras, se desprendió la película de liberación para formar una pieza de prueba en la que la región desprendida se utilizó como margen de sujeción manual. Acerca de cada una de las piezas de prueba, se utilizó un autógrafo (AGS-J 5 kN, fabricado por Shimadzu Corp.) para realizar una prueba de exfoliación de la misma a 25°C y una velocidad de tracción de 50 mm/min de acuerdo con un método descrito en JIS-K-6256 (Método de prueba de adhesivo para caucho entrecruzado). Se observó el modo de la exfoliación y se evaluó la pieza de prueba según el 25 criterio que se describe a continuación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

### (Evaluación de la adhesión)

- 30 ○: En la interfase del cuerpo laminado, el material de la composición de caucho para vulcanización o la fluororresina se rompió, y las capas no pudieron despegarse entre sí en la interfase.  
 ×: Las capas se desprendieron de manera relativamente fácil entre sí en la interfase del cuerpo laminado.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Composición de caucho para vulcanización Núm.	1	2	3	4	5	6	7	8	A	si	C
Nombre del material	PHR	PHR	PHR								
Caucho de epiclorhidrina *1 (a1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
FEF carbono * 2 (Carga)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Arcilla dura *8 (Carga)							20				
Plastificante *3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Auxiliar de trabajo *4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Dibutiltitiocarbomato de níquel (Promotor)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E stearato de cobre (a5)						0,1					
Dimetiltitiocarb amato de cobre (a5)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hidrotalcita sintética *5 (agente receptor de ácido)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Óxido de magnesio (agente receptor de ácido)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
E piciónero A compuesto amasado, subtotal	170,1	170,1	170,1	170,1	170,1	170,1	190,1	170,1	170,1	170,1	170,1

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
N-ciclohexilitioftalimida (Retardante)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Agente vulcanizante de quinoxalina *6 (a6)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Resina epoxidica *7 (a3)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sulfato de calcio dihidratado (a4)	5,0	20,0			5,0	5,0	5,0			5,0	5,0
Sulfato de magnesio heptahidratado (a4)			5,0								
Sulfato de sodio decahidratado (a4)								5,0			
Acetato de calcio monohidratado (a4)				5,0							
DBU-sal de fenol (a2)	1,0	1,0	1,0	1,0		1,0	1,0	1,0	1,0		1,0
Sal de ácido DBU-fórmico (a2)					1,0						
Total	180,3	195,3	180,3	180,3	180,3	180,3	200,3	180,3	175,3	179,3	178,8
Fluororesina (1) (B)	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Fluororesina (2) (B)	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x
Los agentes de composición utilizados en los ejemplos de trabajo y los ejemplos comparativos se muestran a continuación. *1 "Epiclומר CG", fabricado por Daiso Co., Ltd. *2 "Seast SO", fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd. *3 "Adeka Seizure RS107", fabricado por Adeka Corp. *4 "Splendor R300", fabricado por Kao Corp. *5 "DHT-4A", fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. *6 "Daisonet XL-21S", fabricado por Daiso Co., Ltd. *7 "JER 828", fabricado por Mitsubishi Chemical Corp. *8 "Burgess # 30", fabricado por Shiraishi Calcium Kaisha, Ltd.											

**Aplicabilidad industrial**

5 El cuerpo laminado de la presente invención, particularmente, el cuerpo laminado vulcanizado del mismo no solo  
tiene excelente baja permeabilidad al combustible sino también en resistencia al calor, resistencia al aceite,  
resistencia al fueloil, resistencia LLC y resistencia al vapor excelentes. El cuerpo laminado se puede utilizar para  
retenes para juntas, empaquetaduras de tipo sin contacto o de tipo contacto (tales como empaquetaduras  
autosellantes, anillos de pistón, empaquetaduras en forma de anillo dividido, retenes mecánicos, retenes de aceite y  
otros), fuelles, diafragmas, manguitos, tubos, cables eléctricos y otros, que requieren resistencia al calor, resistencia  
10 al aceite, resistencia al fueloil, resistencia LLC y resistencia al vapor, para componentes eléctricos básicos,  
componentes eléctricos de sistemas de control y componentes eléctricos accesorios de equipos eléctricos en un  
cuerpo de motor, un sistema de movimiento principal, un sistema de válvula móvil, sistemas de  
lubricación/refrigeración, un sistema de combustible, sistemas de inducción/escape y otros de un motor para un  
automóvil, un sistema de transmisión y otros de un sistema de conducción, un sistema de dirección de un chasis de  
15 automóvil, un sistema de frenado y otros.

## REIVINDICACIONES

1. Un cuerpo laminado, que comprende una capa de caucho (A) y una capa de fluororresina (B) laminada sobre la capa de caucho (A), en donde la capa de caucho (A) es una capa que comprende una composición de caucho para vulcanización,  
5 la composición de caucho para vulcanización comprende un caucho de epiclorhidrina (a1), al menos un compuesto (a2) seleccionado del grupo que consiste en sales de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, sales de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 y 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una resina epoxídica (a3), y al menos una sustancia portadora de agua (a4) y  
10 la capa de fluororresina (B) es una capa que comprende una composición de polímero que contiene flúor y la composición de polímero que contiene flúor comprende un polímero que contiene flúor (b1) que tiene una unidad de copolimerización que se origina a partir de clorotrifluoroetileno,  
**caracterizado porque**  
15 la sustancia portadora de agua (a4) se selecciona entre un hidrato de un sulfato y/o acetato de un metal seleccionado entre calcio, magnesio, sodio y cobre.
2. El cuerpo laminado según la reivindicación 1, en donde la composición de caucho para vulcanización comprende adicionalmente una sal de cobre (a5).
- 20 3. Cuerpo laminado según la reivindicación 2, en donde la sal de cobre (a5) es una sal de cobre orgánica.
4. El cuerpo laminado según la reivindicación 2 o 3, en donde la sal de cobre (a5) es al menos una seleccionada entre sales de cobre de cualquier ácido carboxílico saturado, sales de cobre de cualquier ácido carboxílico insaturado, sales de cobre de cualquier ácido carboxílico aromático y sales de cobre de cualquier ácido tiocarbámico.
- 25 5. El cuerpo laminado según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde la sal de cobre (a5) es al menos una seleccionada entre estearato de cobre, dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre y dibutilditiocarbamato de cobre.
- 30 6. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde la cantidad de sal de cobre (a5) es de 0,01 a 3 partes, ambas incluidas en masa por 100 partes en peso del caucho de epiclorhidrina (a1).
- 35 7. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el compuesto (a2) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una sal de ácido p-toluenosulfónico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de fenol de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de resina fenólica de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de ácido ortoftálico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de ácido fórmico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, una sal de ácido octílico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7,  
40 una sal de ácido p-toluenosulfónico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-oneno-5, una sal de fenol de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de resina fenólica de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de ácido ortoftálico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de ácido fórmico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, una sal de ácido octílico de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5, 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 y 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-noneno-5.
- 45 8. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la cantidad del compuesto (a2) es de 0,5 a 3,0 partes, ambas incluidas en masa por 100 partes en masa del caucho de epiclorhidrina (a1).
9. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición de caucho para vulcanización comprende adicionalmente al menos un agente vulcanizante (a6) seleccionado del grupo que consiste en agentes vulcanizantes de tiourea, agentes vulcanizantes de quinoxalina, agentes vulcanizantes que contienen azufre, agentes vulcanizantes de peróxido y agentes vulcanizantes de bisfenol.
- 50 10. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el caucho de epiclorhidrina (a1) es un polímero que tiene una unidad de polimerización basada en epiclorhidrina y una unidad de polimerización basada en óxido de etileno.
- 55 11. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el caucho de epiclorhidrina (a1) es un polímero que tiene una unidad de polimerización basada en epiclorhidrina, una unidad de polimerización basada en óxido de etileno y una unidad de polimerización basada en alil glicidil éter.
- 60 12. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el polímero que contiene flúor (b1) es copolímero de clorotrifluoroetileno/tetrafluoroetileno/perfluoro (alquil vinil éter).
13. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la capa de caucho (A) es laminada a ambos lados de la capa de fluororresina (B).
- 65 14. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la capa de caucho (A) es

## ES 2 768 076 T3

laminada a uno de ambos lados de la capa de fluororresina (B), y una capa de polímero (C) distinta de la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) es laminada al otro lado.

- 5 15. El cuerpo laminado según la reivindicación 14, en donde la capa de polímero (C) comprende un caucho de acrilonitrilo/butadieno, o un producto hidrogenado del mismo.
- 10 16. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la capa de caucho (A) es laminada a ambos lados de la capa de fluororresina (B) y una capa de polímero (C) diferente de la anterior capa de polímero (B) es laminada a ambos lados o a un solo lado de la misma.
17. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la capa de fluororresina (B) es laminada a ambos lados de la capa de caucho (A).
- 15 18. Un cuerpo laminado obtenido sometiendo el cuerpo laminado mencionado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 a tratamiento de vulcanización, en donde una capa de caucho (A) obtenida vulcanizando la capa de caucho (A) y la capa de fluororresina (B) se vulcanizan y se unen entre sí.
19. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que es un tubo o un manguito.
- 20 20. El cuerpo laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que es un tubo o manguito de conducción de combustible para un automóvil.