REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0813876-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0813876-1

(22) Data do Depósito: 29/01/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 31/12/2008

(51) Classificação Internacional: C08L 33/06; C09K 3/10; C08K 5/16; C08L 61/06; C08L 79/02.

(52) Classificação CPC: C08L 33/064; C09K 3/10; C08K 5/16; C08L 2205/03; C08L 61/06; C08L 79/02; C09K 2200/0607; C09K 2200/0625.

(30) Prioridade Unionista: JP 2007-170799 de 28/06/2007.

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA ACRÍLICA E PRODUTOS VULCANIZADOS DA MESMA

(73) Titular: DENKA COMPANY LIMITED, Pessoa Jurídica. Endereço: 1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME CHUO-KU, TOKYO, 1038338, JAPÃO(JP), Japonesa

(72) Inventor: UICHIRO YAMAGISHI; TOSHIAKI MIYAUCHI; YASUSHI ABE.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 15/01/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 15/01/2019

Assinado digitalmente por:
Alexandre Gomes Ciancio
Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÃO DE BORRACHA ACRÍLICA E PRODUTOS VULCANIZADOS DA MESMA".**

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a uma composição de borracha acrílica com um equilíbrio excelente de várias propriedades físicas, com a qual se pode facilmente executar operações de composição e mistura, e a um produto vulcanizado da mesma.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Uma composição de borracha acrílica, a qual possui excelente resistência a óleo e calor, tem sido amplamente utilizada como um componente de mangueira ou como um artigo de vedação em um compartimento do motor de automóveis. Contudo, com o maior controle da emissão de gases de exaustão, com a tendência em direção a uma maior potência de saída dos motores e etc. nos anos recentes, as condições sob as quais são utilizados os componentes de vedação e mangueiras em um motor se tornaram mais severas, tornaram-se desejáveis componentes com maior resistência ao calor.

Também se requer que tais componentes de vedação e mangueiras possuam propriedades físicas tais como propriedades físicas do estado normal e de deformação permanente a compressão. Além disto, em anos recentes, em ordem de se aumentar a produtividade, tem-se desejado a redução da vulcanização prematura a fim de aumentar a taxa de vulcanização e a produtividade.

Quanto a uma composição de borracha acrílica que satisfaça estes requerimentos, existe uma contendo um grupo carboxila como sítio de reticulação (por exemplo, Documento de Patente 1).

Na vulcanização de uma composição de borracha acrílica contendo um grupo carboxila como sítio de reticulação, considera-se em geral que a diamina seja um agente preferido de vulcanização em vista das propriedades físicas desejadas de um produto vulcanizado. Sabe-se que a 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina ou seus sais são particularmente eficazes como aceleradores da vulcanização (por exemplo, Docu-

mento de Patente 2).

Um acelerador da vulcanização como esse deve melhorar várias propriedades físicas de uma composição de borracha acrílica, contudo, seus efeitos aditivos ainda são insuficientes. A 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido (1,2-a)azepina em particular é um composto líquido fortemente básico de difícil manuseio e problemático no que tange sua trabalhabilidade de forma que a mistura por um moinho de rolos aberto quase não pode ser executada. Além disto, os sais da 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina comumente são líquidos, porém são deliquescentes mesmo quando sólidos, possuindo desta forma uma viabilidade de execução tão problemática quanto a do composto acima. Mais além, o equilíbrio que se pode obter das propriedades físicas do estado normal, da deformação permanente a compressão, da resistência ao calor e etc. ainda é insuficiente.

Documento de Patente 1: JP-A-11-100478

Documento de Patente 2: JP-A-11-080488

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

OBJETIVO A SER CUMPRIDO PELA INVENÇÃO

O objetivo da presente invenção é oferecer uma composição de borracha acrílica excelente no equilíbrio das propriedades de vulcanização, na redução da abrasão, nas propriedades mecânicas da borracha, na quantidade de deformação, na resistência ao calor e etc., cujas operações de composição e mistura sejam facilmente executadas, e um produto vulcanizado da mesma.

MEIOS PARA ALCANÇAR O OBJETIVO

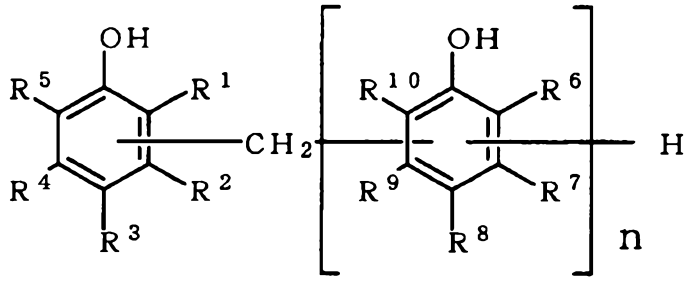
Isto é, a presente invenção provê o seguinte.

(1) Uma composição de borracha acrílica compreendendo uma borracha acrílica contendo um grupo carboxila e, para cada 100 partes por massa da borracha acrílica contendo um grupo carboxila, de 0,1 a 2,0 partes por massa do sal de resina fenólica novolac de um composto diazabicicloalceno, e de 0,1 a 4,5 partes por massa do composto poliamina.

(2) A composição de borracha acrílica conforme o item (1) acima, na qual o composto diazabicicloalceno é pelo menos um composto selecio-

nado a partir da 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina e da 2,3,4,6,7,8-hexa-hidropirrolo(1,2-a) pirimidina.

(3) A composição de borracha acrílica conforme os itens (1) ou (2) acima, na qual a resina fenólica novolac é representada pela fórmula (1) a seguir:



(1)

na qual cada um dos radicais de R^1 a R^{10}, os quais são independentes entre si, é H, OH, $(CH_2)_mCH_3$ (na qual m=0 a 20) ou Ph, dito que Ph é um anel benzênico.

(4) A composição de borracha acrílica conforme qualquer um dos itens (1) a (3) acima, na qual o composto poliamina é pelo menos um composto selecionado a partir do grupo compreendendo uma poliamina aromática e em uma poliamina alifática.

(5) A composição de borracha acrílica compreendendo qualquer um dos itens (1) a (3) acima, na qual o composto poliamina é uma poliamina aromática representada pela fórmula (2) a seguir:

$$H_2N-Ph-M-Ph-NH_2 \qquad (2)$$

na qual M é O, S, SO_2, CONH ou O-R-O, dito que R em O-R-O é Ph, Ph-Ph, Ph-SO_2-Ph, (CH_2)m (m=3 a 5), Ph-CH_2-$C(CX_3)_2$-CH_2-Ph (X é H ou F) ou $(CH_2)C(CH_3)_2(CH_2)$, dito que Ph é um anel benzênico.

(6) A composição de borracha acrílica conforme qualquer um dos itens (1) a (3) acima, na qual o composto poliamina é pelo menos um composto selecionado a partir do grupo compreendendo 4,4'-bis (4-aminofenóxi) bifenil, sulfeto de 4,4'-diaminodifenila, 1,3-bis (4-aminofenóxi)-2,2-dimetilpropano, 1,3-bis (4-aminofenóxi) benzeno, 1,4-bis (4-aminofenóxi) benzeno, 1,4-bis (4-aminofenóxi) pentano, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, bis (4-3-

aminofenóxi) fenilsulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi) fenil]hexafluoropropano, éter de 3,4'-diamino-difenila, éter de 4,4'-diamino-difenila, 4,4'-diamino-benzanilida, bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] sulfona, hexametileno-diamina, carbamato de hexametileno-diamina, N,N'-dicinamilideno-1,6-hexanediamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina e tetraetilenopentamina.

(7) Um produto vulcanizado obtido pela vulcanização da composição de borracha acrílica conforme definida em qualquer um dos itens (1) a (6) acima.

(8) Uma mangueira de borracha compreendendo o produto vulcanizado conforme definido no item (7) acima.

(9) um artigo de vedação compreendendo o produto vulcanizado conforme definido no item (7).

(10) Um isolador de vibração de borracha compreendendo o produto vulcanizado conforme definido no item (7).

(11) Um tubo de borracha compreendendo o produto vulcanizado conforme definido no item (7).

(12) Um componente de correia industrial compreendendo o produto vulcanizado conforme definido no item (7).

(13) Uma borracha para revestimento de fiação compreendendo o produto vulcanizado conforme definido no item (7).

(14) Uma sapata para automóveis compreendendo o produto vulcanizado conforme definido no item (7).

EFEITOS DA INVENÇÃO

A composição de borracha acrílica e o produto vulcanizado da mesma da presente invenção possuem equilíbrio excelente das propriedades de vulcanização, da redução da vulcanização prematura, das propriedades mecânicas da borracha, das características de deformação permanente a compressão e de resistência ao calor, podendo-se facilmente executar operações de composição e mistura com os mesmos.

MELHOR FORMA PARA EXECUÇÃO DA INVENÇÃO

A composição de borracha acrílica é obtida pela mistura de uma borracha acrílica contendo um grupo carboxila, uma resina fenólica novolac

de um composto diazabicicloalceno e um composto de poliamina.

A borracha acrílica contendo um grupo carboxila pode ser obtida pela copolimerização de um monômero insaturado, tal como um éster alquílico de ácido acrílico, com um ácido graxo insaturado contendo um grupo carboxila através de um método conhecido, tal como o de polimerização em emulsão, polimerização em suspensão, polimerização em solução ou polimerização em massa.

O éster alquílico de ácido acrílico pode, por exemplo, ser acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-propila, acrilato de isobutila, acrilato de n-butila, acrilato de n-pentila, acrilato de n-hexila, acrilato de n-octila ou acrilato de 2-etil-hexila.

Mais além, também se pode utilizar como éster alquílico de ácido acrílico, por exemplo, acrilato de n-decila, acrilato de n-dodecila, acrilato de n-octadecila, acrilato de cianometila, acrilato de 1-cianoetila, acrilato de 2-cianoetila, acrilato de 1-cianopropila, acrilato de 2-cianopropila, acrilato de 3-cianopropila, acrilato de 4 cianobutila, acrilato de 6-ciano-hexila, acrilato de 2-etil-6-ciano-hexila ou acrilato de 8-ciano-octila.

Mais além, também se pode utilizar como éster alquílico de ácido acrílico, um éster alquílico alcóxi de ácido acrílico como, por exemplo, acrilato de 2-metoxietila, acrilato de 2-etoxietila, acrilato de 2-(n-propóxi)etila, acrilato de 2-(n-butóxi)etila, acrilato de 3-metoxipropila, acrilato de 3-etoxipropila, acrilato de 2-(n-propóxi) propila ou acrilato de 2-(n-butóxi) propila.

Mais além, também se pode utilizar como éster alquílico de ácido acrílico, por exemplo, um éster de ácido acrílico fluorinado, tal como (meta) acrilato de 1,1-di-hidroperfluoroetila, (meta)acrilato de 1,1-di-hidroperfluoropropila, (meta)acrilato de 1,1,5-tri-hidroperfluoro-hexila, (meta)acrilato de 1,1,2, 2-tetra-hidroperfluoropropila, (meta)acrilato de 1,1,7-tri-hidroperfluoro-heptila, (meta) acrilato de 1,1-di-hidroperfluoro-octila ou (meta)acrilato de 1,1-di-hidroperfluorodecila; um éster de ácido acrílico contendo um grupo hidroxila como (meta)acrilato de 1-hidroxipropila, (meta)acrilato de 2-hidroxipropila ou (meta)acrilato de hidroxietila; um éster de ácido acrílico contendo um grupo amino terciário como (meta)acrilato de dietilaminoetila ou (meta)acrilato de dibu-

tilaminoetila; ou um metacrilato, tal como o metacrilato de metila ou o metacrilato octila.

Pode-se utilizar como éster alquílico de ácido acrílico um destes monômeros isoladamente ou dois ou mais deles podem ser utilizados em combinação.

O ácido graxo insaturado contendo um grupo carboxila não é limitado de forma particular. Ele pode, por exemplo, ser um ácido carboxílico insaturado tal como ácido metacrílico ou acrílico; um ácido dicarboxílico insaturado alifático tal como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico ou ácido citracônico; ou um monoéster de ácido dicarboxílico insaturado alifático tal como malato de monometila, malato de monoetila, malato de mono-n-propila, malato de monoisopropila, malato de mono-n-butila, malato de monoisobutila, fumarato de monometila, fumarato de monoetila, fumarato de mono-n-propila, malato de monoisopropila, fumarato de mono-n-butila, itaconato de monometila, itaconato de monoetila, itaconato de mono-n-propila, citraconato de mono-n-propila, citraconato de mono-n-butila ou citraconato de monoisobutila. Um destes compostos pode ser utilizado isoladamente ou dois ou mais monômeros podem ser utilizados em combinação.

O ácido graxo insaturado contendo um grupo carboxila é preferivelmente copolimerizado de forma a ficar em uma proporção de em torno de 0,1 a 20% da massa, preferivelmente de em torno de 0,1 a 10% da massa na borracha acrílica contendo um grupo carboxila a ser obtida, com o que as propriedades de vulcanização da borracha acrílica contendo um grupo carboxila serão melhoradas.

Outro monômero reticulável diverso do éster alquílico de ácido acrílico ou algum outro monômero copolimerizável pode ser copolimerizado à borracha acrílica contendo um grupo carboxila dependendo do seu propósito específico em uma faixa a fim de não prejudicar os efeitos da presente invenção.

O monômero reticulável diverso do éster alquílico de ácido acrílico pode ser, por exemplo, um composto contendo um grupo ácido carboxílico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido 2-pente-

noico, ácido maleico, ácido fumárico ou ácido itacônico; um composto contendo um grupo epóxi tal como acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, éter alil glicidílico ou éter meta-aril glicidílico; ou um composto contendo cloro-rina ativa tal como éter 2-cloroetil vinílico, acrilato de 2-cloroetila, cloreto de benzil vinila, cloroacetato de vinila ou cloroacetato de alila. Um destes compostos pode ser utilizado isoladamente ou dois ou mais monômeros podem ser utilizados em combinação.

No que diz respeito à quantidade de tal monômero reticulável, ele é preferivelmente copolimerizado de forma que fique em uma proporção de em torno de 0,1 a 20% da massa, preferivelmente de em torno de 0,1 a 10% da massa na borracha acrílica contendo um grupo carboxila a ser obtida.

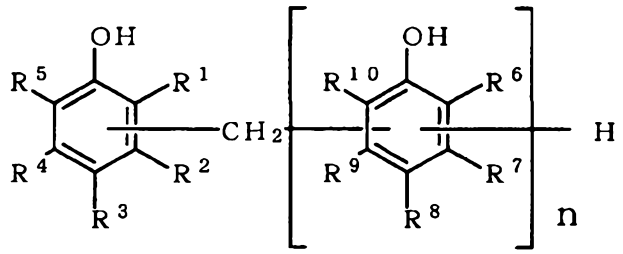
O monômero copolimerizável acima pode, por exemplo, ser uma alquil vinil cetona, tal como metil vinil cetona; um éter vinílico ou alílico, tal como éter etil vinílico ou éter metil alílico; um composto aromático de vinila como estireno, α-metiletileno, cloroestireno, vinil tolueno ou vinil naftaleno; uma vinil nitrila tal como acrilonitrila ou metacrilonitrila; ou um composto etilenicamente insaturado tal como acrilamida, acetato de vinila, etileno, propileno, butadieno, isopreno, pentadieno, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, fluoreto de vinila, fluoreto de vinilideno, propionato de vinila ou um fumarato de alquila.

No que diz respeito à quantidade destes outros monômeros copolimerizáveis, eles são copolimerizados de forma a ficar em uma proporção de em torno de 0,1 a 20% da massa, preferivelmente de em torno de 0,1 a 10% da massa, na borracha acrílica contendo um grupo carboxila a ser obtida.

O composto diazabicicloalceno é um composto com uma estrutura de diazabicicloalceno. Ele pode ser, por exemplo, 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido[1,2-a]azepina (a qual também se refere como 1,8-diazabiciclo [5.4.0] undec-7-eno), 2,3,4,6,7,8-hexa-hidropirrolo(1,2-a) pirimidina, 1,5-diazabiciclo [4,3,0]nona-5-eno, ou um composto com um substituinte em um átomo de carbono e/ou em um átomo de nitrogênio do esqueleto-base de tal composto.

A resina fenólica novolac é aquela obtida a partir da seguinte fórmula (1). Ela pode ser, por exemplo, uma resina novolac de fenol, uma

resina novolac de alquil fenol, uma resina novolac de cresol ou uma resina novolac de bisfenol A. Dentre estas, prefere-se a resina novolac de fenol em vista do seu custo.



(1)

na qual cada um dos radicais de R^1 a R^{10}, os quais são independentes entre si, é H, OH, $(CH_2)_mCH_3$ (na qual m=0 a 20) ou Ph, dito que Ph é um anel benzênico.

O sal de resina fenólica novolac de um composto diazabicicloalceno pode ser obtido pela mistura do composto diazabicicloalceno acima com uma resina fenólica novolac. Através da mistura acima, próton irá migrar do grupo fenol da resina fenólica novolac para o átomo de nitrogênio do composto diazabicicloalceno, por meio do que se irá obter uma resina fenólica novolac de um composto diazabicicloalceno em um estado iônico. O composto diazabicicloalceno e a resina fenólica novolac são misturados em uma proporção de preferivelmente em torno de 10:90 a 90:10, mais preferivelmente de em torno de 20:80 a 70:30, calculado de acordo com a massa.

Ao se misturar o sal de resina fenólica novolac de um composto diazabicicloalceno em uma quantidade de em torno de 0,1 a 2,0 partes por massa, preferivelmente de em torno de 0,2 a 1,4 partes por massa a cada 100 partes de massa da borracha acrílica contendo um grupo carboxila, a requerida reação de vulcanização suficiente da borracha acrílica contendo um grupo carboxila pode ser realizada com excelente viabilidade de execução. Assim, a composição de borracha acrílica a ser obtida pode ter melhoradas as suas propriedades mecânicas e a deformação permanente a compressão em temperaturas elevadas.

O composto poliamina é pelo menos um composto selecionado a partir do grupo compreendendo uma poliamina aromática e uma poliamina alifática.

O composto de poliamina aromático é um composto representado pela seguinte fórmula (2).

$$H_2N - Ph - M - Ph - NH_2 \qquad (2)$$

na qual M é um de O, S, SO_2, CONH e O-R-O, dito que R em O-R-O é Ph, Ph-Ph, Ph-SO_2-Ph, (CH_2)m (m=3 a 5), Ph-CH_2-$C(CX_3)_2$-CH_2-Ph (X é H ou F) ou $(CH_2)C(CH_3)_2(CH_2)$, e que Ph é um anel benzênico.

O composto de poliamina aromática representado pela fórmula (2) pode ser, por exemplo, 4,4'-bis (4-aminofenóxi) bifenila, sulfeto de 4,4'-diaminodifenila, 1,3-bis(4-aminofenóxi) -2,2-dimetilpropano, 1,3-bis (4-aminofenóxi) benzeno, 1,4-bis (4-aminofenóxi) benzeno, 1,4-bis (4-aminofenóxi) pentano, 2,2-bis [4-(4-aminofenóxi) fenil propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, bis (4-3-aminofenóxi) fenilsulfona, 2,2-bis [4-(4-aminofenóxi) fenil]hexafluoropropano, éter de 3,4'-diaminodifenila, éter de 4,4'-diaminodifenil, 4,4'-diaminobenzanilida ou bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] sulfona.

O composto de poliamina alifático não é limitado de forma particular, podendo ser, por exemplo, hexametilenodiamina, carbamato de hexametilenodiamina, N,N'-dicinamilideno-1,6-hexanediamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina. Como composto de poliamina pode ser utilizado um destes compostos isoladamente ou dois ou mais destes compostos em combinação.

A quantidade do composto de poliamina varia de 0,1 a 4,5 partes por massa, preferivelmente de em torno de 0,6 a 1,5 partes por massa a cada 100 partes de massa da borracha acrílica contendo um grupo carboxila. Com tal quantidade, a requerida reação de vulcanização suficiente da borracha acrílica contendo um grupo carboxila pode ser executada, melhorando-se as propriedades mecânicas e a deformação permanente a compressão em temperaturas elevadas da composição de borracha acrílica a ser obtida.

Podem ser adicionados um agente de massa, um agente de reforço, um plastificante, um antioxidante, um estabilizante, um lubrificante e etc. à composição de borracha acrílica para formação e vulcanização dependendo do seu propósito de uso na prática.

Como agente de massa e agente de reforço, podem ser utilizados agentes de massa e agentes de reforço habitualmente usados com borracha, não sendo estes limitados de qualquer forma em particular. Podem ser mencionados, por exemplo, o negro de fumo, o negro de acetileno, um anidrido de silício, tal como sílica ou o carbonato de cálcio com a superfície tratada. Tais agentes de massa e agentes de reforço podem ser utilizados isoladamente ou em combinação na forma de mistura de dois ou mais deles.

A quantidade do agente de massa ou do agente de reforço varia, no total, preferivelmente de em torno de 10 a 100 partes por massa, mais preferivelmente de em torno de 30 a 80 partes por massa, a cada 100 partes por massa da composição de borracha acrílica.

Como plastificante, podem ser utilizados vários plastificantes habitualmente utilizados com borracha, não sendo estes limitados de qualquer forma em particular. Podendo ser mencionados, por exemplo, um éster plastificante ou um éter plastificante tal como o éter de polioxietileno. Tais plastificantes podem ser utilizados isoladamente ou em combinação como misturas de dois ou mais deles. A quantidade do plastificante é de até em torno de 50 partes por massa, mais preferivelmente até no máximo 30 partes por massa a cada 100 partes por massa da composição de borracha acrílica.

Como antioxidante, podem ser utilizados os antioxidantes habitualmente utilizados com borracha, não sendo estes limitados de qualquer forma em particular. Podendo-se mencionar, por exemplo, um antioxidante tal qual um tipo amina, tipo imidazol, um sal metálico de ácido carbâmico, um tipo fenol, um tipo fósforo, um tipo enxofre ou cera. A quantidade do antioxidante varia preferivelmente de em torno de 0,1 a 15 partes por massa, mais preferivelmente de em torno de 0,5 a 5 partes por massa a cada 100 partes por massa da composição de borracha acrílica.

O componente de borracha na composição de borracha acrílica compreende principalmente borracha acrílica contendo um grupo carboxila, e em adição à borracha acrílica contendo um grupo carboxila, conforme requerido em cada caso, pode-se incorporar borracha natural ou uma borracha sintética tal como IIR, BR, NBR, HNBR, CR, EPDM, FKM, Q, CSM, CO,

ECO ou CM. As abreviaturas de tais borrachas estão em conformidade com a ISO1329.

A composição de borracha acrílica da presente invenção é produzida através da composição e mistura dos constituintes acima e seu método se dá através dos meios conhecidos. A mistura, por exemplo, é executada através da utilização de uma máquina misturadeira tal como a misturadeira Banbury ou um moinho de rolos, preferivelmente a de 10 a 80°C, preferivelmente por de 3 a 30 minutos. Ainda, quando se obtém um produto vulcanizado da composição de borracha acrílica da presente invenção, também se utiliza um meio conhecido. Isto é, quando a composição de borracha acrílica da presente invenção é misturada, formada e vulcanizada, as máquinas e condições adotadas para tal são aquelas utilizadas convencionalmente no campo da borracha.

A composição de borracha acrílica e seu produto vulcanizado são utilizados particularmente em mangueiras de borracha, artigos de vedação tais como juntas e embalagens, e componentes isoladores de vibração. Exemplos específicos de mangueiras de borracha incluem a mangueira de arrefecimento do óleo da transmissão, a mangueira de arrefecimento do óleo do motor, a mangueira do *trocador de calor*, a mangueira do turbo, a mangueira da direção hidráulica, mangueiras de ar quente, mangueiras do radiador e a mangueira do compressor; mangueiras para um sistema de óleo e para um sistema de combustível incluindo um sistema de alta pressão, e mangueiras de um sistema de drenagem em outras máquinas industriais e máquinas de construção.

Exemplos específicos dos artigos de vedação incluem as juntas do cabeçote do motor, a junta do cárter, uma vedação de óleo, selos compressores, anéis de borracha do tipo O-ring, vedação dos virabrequins ou das válvulas, haste da válvula, vedação da direção hidráulica, cintas de vedação, uma sapata para CVJ ou R&P.

Exemplos de isoladores de vibração de borracha incluem polias de amortecimento, amortecedores centrais, buchas da suspensão e montantes de motor.

Particularmente, a composição de borracha acrílica e o seu produto vulcanizado da presente invenção possuem excelentes propriedades mecânicas e também possuem excelente resistência a frio, resistência a óleo e resistência a calor, de forma que podem ser utilizadas de forma bastante adequada como mangueiras de borracha para automóveis, ou como produtos de vedação de óleo tais como gaxetas, as quais tendem atualmente a ser utilizadas em ambientes mais severos.

Uma estrutura de uma mangueira de borracha pode ser uma única mangueira obtida a partir da composição de borracha acrílica da presente invenção. Ainda, dependendo da aplicação, ela pode ser aplicada a uma mangueira compósita na qual outra borracha sintética diversa da composição de borracha acrílica da presente invenção, por exemplo, uma borracha fluorinada, uma borracha acrílica modificada de fluorina, uma borracha de hidrina, CSM, CR, NBR ou uma borracha de etileno/propileno, é utilizada para a camada interna, uma camada intermediária ou para a camada externa, em combinação com uma camada compreendendo a composição de borracha acrílica da presente invenção.

Além disto, dependendo das propriedades requeridas da mangueira de borracha, também é possível prover uma camada intermediária ou externa da mangueira de borracha com uma fibra de reforço ou arame, conforme se faz em geral.

EXEMPLOS

Agora, a presente invenção será descrita em mais detalhes com referência a exemplos. Contudo, deve-se compreender que a presente invenção não se restringe de nenhuma maneira a tais exemplos.

Preparação de borracha acrílica contendo um grupo carboxila

100 partes em massa de uma borracha acrílica (DENKA ER-A403 fabricada pela Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 1 parte em massa de ácido esteárico, 1 parte por massa de 4,4-bis (α,α-dimetilbenzil) difenilamina, 50 partes em massa de negro de fumo (FEF; #609 fabricado pela Asahi Carbon Co., Ltd.), 0,3 parte em massa de estearilamina e 1 parte por massa de parafina líquida foram misturadas utilizando-se um rolo de 8

polegadas para se obter uma borracha acrílica contendo um grupo carboxila.

EXEMPLO 1

Às 100 partes em massa da borracha acrílica contendo um grupo carboxila, foram adicionadas 1,0 parte em massa de 2,2-bis[4-(4-amino-fenóxi) fenil] propano e 0,7 parte em massa de sal de resina fenólica novolac de 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido[1,2-a]azepina a fim de se obter composição de borracha acrílica.

A composição de borracha acrílica então obtida foi avaliada no que diz respeito ao seu tempo de segurança (t5) a uma temperatura de teste de 125°C utilizando-se um rotor em forma de L em conformidade com os JIS K6300.

Vulcanização

A composição de borracha acrílica então obtida foi submetida a tratamento de calor a 170°C por 20 minutos utilizando-se uma prensa aquecida eletricamente a fim de se obter um produto vulcanizado primário. O produto vulcanizado então obtido foi novamente submetido a tratamento de calor a 170°C em um forno por 4 horas para se obter um produto vulcanizado secundário.

O produto vulcanizado primário e o produto vulcanizado secundário foram avaliados no que diz respeito ao módulo de 100%, à resistência tênsil e ao alongamento de acordo com a JIS K6251 e também no que diz respeito à dureza usando-se um durômetro de acordo com a JIS K6253.

Além disto, o produto vulcanizado secundário então obtido foi avaliado no que diz respeito à deformação permanente a compressão em 150°C por 70 horas de acordo com a JIS K6262.

EXEMPLOS 2 a 5 e EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 8

Uma composição de borracha acrílica, um produto vulcanizado primário e um produto vulcanizado secundário foram obtidos da mesma maneira que no Exemplo 1 baseados nas quantidades de composição (parte(s) em massa) conforme mostrado nas Tabelas 1 e 2, e avaliados mesma maneira que no Exemplo 1.

Tabela 1

			Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Borracha acrílica contendo um grupo carboxila			100	100	100	100	100
2,2-bis[4-(4-amino-fenóxi) fenil] propano			1,0	1,0	1,0	0,6	1,5
Sal de resina fenólica novolac de 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina			0,7	0,2	1,4	0,4	0,4
Segurança do processo (tempo de segurança)	MLt5 (125°C)	min.	13,6	18,2	11,2	13,1	15,4
Propriedades físicas do produto vulcanizado primário	Módulo de 100%	MPa	3,6	3,3	4,4	3,9	3,2
	Resistência tênsil	MPa	10,1	9,9	10,6	10,4	8,8
	Alongamento	%	304	322	264	311	330
	Dureza	Shore A	58	58	58	58	57
Propriedades físicas do produto vulcanizado secundário	Módulo de 100%	MPa	5,9	5,9	6,2	4,9	6,7
	Resistência Tênsil	MPa	11,3	11,3	11,6	10,9	11,8
	Alongamento	%	175	176	172	188	164
	Dureza	Shore A	67	68	68	68	68
Deformação permanente a compressão	CS (150°C×70h)	%	16	17	18	15	19
Forma do acelerador da vulcanização			Pó	Pó	Pó	Pó	Pó

Tabela 2

	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. Comp. 4	Ex. Comp. 5	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. Comp. 8
Borracha acrílica contendo um grupo carboxila	100	100	100	100	100	100	100	100
2,2-bis[4-(4-amino-fenóxi) fenil] propano	1,2	1,0	1,0	0,05	3,0	1,0	1,0	1,0
2,3,4,6,7,8,9,10-Octa-hidropirimido(1,2-a) azepina	0,4	-	-	-	-	-	-	-
Sal de resina fenólica novolac de 2,3,4,6,7,8,9, 10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina	-	0,05	3,0	0,4	0,4	-	-	-
2-Etil-hexanoato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido (1,2-a)azepina	-	-	-	-	-	1,2	-	-
p-Toluenossulfonato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido (1,2-a)azepina	-	-	-	-	-	-	1,4	-
fenolato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido (1,2-a) azepina							-	1,0

Tabela 2 -cotinuação-

			Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. Comp. 4	Ex. Comp. 5	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. Comp. 8
Segurança do processo (tempo de segurança)	MLt5 (125°C)	min.	8,1	Não-vulcanizado	13,3	Não- vulcanizado	33,4	8,3	Não- vulcanizado	9,4
Propriedades físicas do produto vulcanizado primário	Módulo de 100%	MPa	3,7		4,8		4,9	3,8		3,8
	Resistência tênsil	MPa	11,2		13,2		13,1	10,6		11,0
	Alongamento	%	225		183		193	234		247
	Dureza	Shore A	58		58		58	57		57
Propriedades físicas do produto vulcanizado secundário	Módulo de 100%	MPa	5,3		5,9		4,9	5,5		5,6
	Resistência tênsil	MPa	12,6		13,9		13,6	11,1		11,0
	Alongamento	%	121		81		86	144		132
	Dureza	Shore A	66		68		68	66		68
quantidade de deformação	CS (150°C×70h)	%	23		44		89	25		26
Forma do acelerador da vulcanização			Líquida		Pó		Pó	Sólido Deliquescente		Líquido viscoso

O sal de resina fenólica novolac de 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina, um acelerador da vulcanização utilizado nos Exemplos, é um sólido pulverulento não-deliquescente, e por isto foi pesado com uma espátula na ocasião da pesagem. Mais além, uma vez que não há escape superficial entre o rolo de mistura e a borracha acrílica contendo um grupo carboxila, a mistura foi facilmente executada com o rolo. As operações de composição e mistura foram facilmente executadas na produção das composições de borracha acrílica dos exemplos.

No Exemplo Comparativo 7, quando os compostos foram misturados com o uso de um rolo de 8 polegadas, o p-toluenossulfonato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina se aglomerou e não pode ser disperso na borracha acrílica contendo um grupo carboxila, com o que não se pode obter um produto vulcanizado uniforme.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

A composição de borracha acrílica e o seu produto vulcanizado da presente invenção possuem excelentes propriedades mecânicas e também possuem excelente resistência a frio, resistência a óleo e resistência a calor, de forma que são muito úteis como mangueiras de borracha para automóveis, ou como produtos de vedação de óleo, tais como gaxetas, os quase tendem a ser utilizados em ambientes mais severos atualmente.

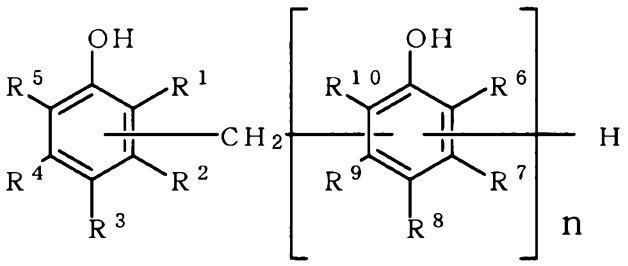
A revelação completa do Pedido de Patente Japonesa No. 2007-170799 submetido em 28 de junho de 2007, incluindo especificação, reivindicações e sumário é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha acrílica, caracterizada pelo fato de que compreende uma borracha acrílica contendo um grupo carboxila, e para cada 100 partes em massa da borracha acrílica contendo um grupo carboxila, de 0,1 a 2,0 partes em massa de um sal de resina fenólica novolac de um composto diazabicicloalceno, e de 0,1 a 4,5 partes por massa de um composto de poliamina.

2. Composição de borracha acrílica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto diazabicicloalceno é pelo menos um composto selecionado a partir da 2,3,4,6,7,8,9,10-octa-hidropirimido(1,2-a)azepina e da 2,3,4,6,7,8-hexa-hidropirrolo(1,2-a)pirimidina.

3. Composição de borracha acrílica de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a resina fenólica novolac é uma representada pela seguinte fórmula (1):



(1)

na qual cada um dos radicais de R^1 a R^{10}, os quais são independentes entre si, é H, OH, $(CH_2)_mCH_3$ (na qual m=0 a 20) ou Ph, dito que Ph é um anel benzênico.

4. Composição de borracha acrílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o composto de poliamina é pelo menos um composto selecionado do grupo compreendendo uma poliamina aromática e uma poliamina alifática.

5. Composição de borracha acrílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o composto de poliamina é uma poliamina aromática representada pela seguinte fórmula (2):

$$H_2N-Ph-M-Ph-NH_2 \qquad (2)$$

na qual M é O, S, SO_2, CONH ou O-R-O, dito que R em O-R-O é

Ph, Ph-Ph, Ph-SO_2-Ph, (CH_2)m (na qual m=3 a 5), Ph-CH_2-$C(CX_3)_2$-CH_2-Ph (X é H ou F) ou (CH_2)$C(CH_3)_2$(CH_2), dito que Ph é um anel benzênico.

6. Composição de borracha acrílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o composto de poliamina é pelo menos um composto selecionado do grupo compreendendo 4,4'-bis (4-aminofenóxi) bifenila, sulfeto de 4,4'-diaminodifenila, 1,3-bis (4-aminofenóxi)-2,2-dimetilpropano, 1,3-bis (4-aminofenóxi) benzeno, 1,4-bis (4-aminofenóxi) benzeno, 1,4-bis (4-aminofenóxi) pentano, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, bis (4-3-aminofenóxi) fenilsulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] hexafluoropropano, éter de 3,4'-diamino-difenila, éter de 4,4'-diamino-difenila, 4,4'-diamino -benzanilida, bis[4-(4-aminofenóxi) fenil] sulfona, hexametileno-diamina, carbamato de hexametileno-diamina, N,N'-dicinamilidene-1,6-hexanediamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina e tetraetilenopentamina.

7. Produto vulcanizado, caracterizado pelo fato de que é obtido pela vulcanização da composição de borracha acrílica como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

8. Mangueira de borracha, caracterizada pelo fato de que compreende o produto vulcanizado como definido na reivindicação 7.

9. Artigo de vedação, caracterizado pelo fato de que compreende o produto vulcanizado como definido na reivindicação 7.

10. Isolador de vibração de borracha, caracterizado pelo fato de que compreende o produto vulcanizado como definido na reivindicação 7.

11. Tubo de borracha, caracterizado pelo fato de que compreende o produto vulcanizado como definido na reivindicação 7.

12. Componente de correia industrial, caracterizado pelo fato de que compreende o produto vulcanizado como definido na reivindicação 7.

13. Borracha para revestimento de fiação, caracterizada pelo fato de que compreende o produto vulcanizado como definido na reivindicação 7.

14. Sapata para automóveis, caracterizada pelo fato de que compreende o produto vulcanizado como definido na reivindicação 7.