

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 513**

51 Int. Cl.:

C08F 220/34 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2019** **PCT/JP2019/046019**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020** **WO20158132**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2019** **E 19912360 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 3919530**

54 Título: **Composición de caucho reticulable, caucho acrílico y producto de caucho curado**

30 Prioridad:

31.01.2019 JP 2019015901

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chomeChuo-ku
Tokyo 103-8338, JP

72 Inventor/es:

NAKANO, TATSUYA y
MIYAUCHI, TOSHIAKI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 984 513 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

Composición de caucho reticulable, caucho acrílico y producto de caucho curado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de caucho reticulable, a un caucho acrílico y a un producto de caucho curado.

10 **Antecedentes de la técnica**

Se sabe que los cauchos acrílicos son materiales de caucho excelentes en cuanto a resistencia al calor y resistencia al aceite, y los productos curados obtenidos curando composiciones de caucho que contienen cauchos acrílicos se usan de manera adecuada para piezas de vehículos de motor y similares.

15 Por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2 describen composiciones de caucho acrílico obtenidas mezclando cauchos acrílicos que contienen grupo carboxilo en combinación con compuestos de guanidina, compuestos de diamina y antioxidantes fenólicos.

20 Se describen composiciones de caucho acrílico adicionales con propiedades de resistencia al calor en los documentos JP2009084514A y JP2009209268A.

Lista de referencias25 **Bibliografía de patentes**

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2004-175840

Documento de patente 2: patente japonesa n.º 4851398

30 **Sumario de la invención****Problema técnico**

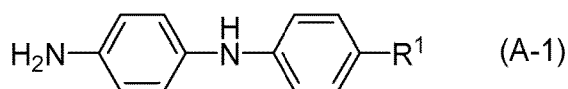
35 En los últimos años se ha requerido una resistencia al calor adicional para piezas de caucho de vehículos de motor debido a las contramedidas para el control de las emisiones, al aumento del rendimiento de los motores, y similares. Especialmente en elementos de tubo flexible, se ha requerido la supresión de la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura.

40 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho reticulable que pueda formar un producto de caucho curado en el que se suprima la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura (por ejemplo, 190 °C). Un objeto de la presente invención es proporcionar un caucho acrílico que permita la supresión de la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura (por ejemplo, 190 °C) y una composición de caucho reticulable que contenga el caucho acrílico. Un objeto de la presente invención es proporcionar un producto de caucho curado en el que se suprima la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura (por ejemplo, 190 °C).

Solución al problema

50 Un aspecto de la presente invención se refiere a una composición de caucho reticulable, que comprende: un caucho acrílico; un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (A-1); un negro de carbono; y un agente de reticulación. En esta composición, el caucho acrílico tiene unidades de acrilato y unidades de monómero que contiene grupo carboxilo, y tiene de 0,5 a 10 partes en masa de unidades de etileno con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato mencionadas anteriormente y de 5 a 20 partes en masa de unidades de metacrilato de alquilo con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato mencionadas anteriormente.

[Fórmula química 1]



60 en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo amino en la fórmula (A-1).

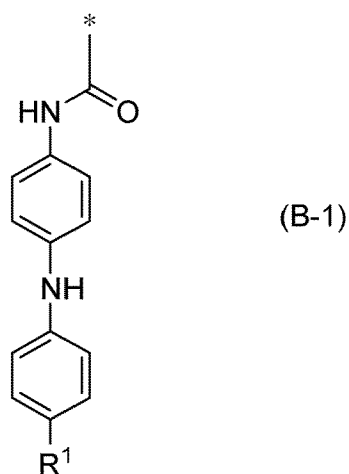
En un modo, el contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo mencionadas anteriormente

puede ser de 0,1 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato mencionadas anteriormente.

En un modo, la razón del número total de grupos amino ($-NH_2$) que tiene el compuesto de amina mencionado anteriormente, C_2 , con respecto al número total de grupos carboxilo que tiene el caucho acrílico mencionado anteriormente, C_1 , (C_2/C_1) puede ser de 0,1 a 5.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un caucho acrílico, que comprende unidades de acrilato, unidades de monómero que contiene grupo carboxilo, unidades de monómero que contiene amina que tienen un grupo representado por la siguiente fórmula (B-1), y unidades de etileno a de 0,5 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato mencionadas anteriormente y unidades de metacrilato de alquilo a de 5 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato mencionadas anteriormente.

[Fórmula química 2]



en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo amino en la fórmula (B-1).

En un modo, el contenido de las unidades de monómero que contiene amina mencionadas anteriormente puede ser de 0,1 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato mencionadas anteriormente.

En un modo, la razón del número de las unidades de monómero que contiene amina mencionadas anteriormente con respecto al número total de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo mencionadas anteriormente y las unidades de monómero que contiene amina mencionadas anteriormente puede ser de 0,09 a 0,8.

Aún otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición de caucho reticulable, que comprende: el caucho acrílico mencionado anteriormente; un negro de carbono; y un agente de reticulación.

Aún otro aspecto de la presente invención se refiere a un producto de caucho curado, en el que el producto de caucho curado es un producto curado de la composición de caucho reticulable mencionada anteriormente.

Aún otro aspecto de la presente invención se refiere a un elemento de tubo flexible, que comprende el producto de caucho curado mencionado anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición de caucho reticulable que puede formar un producto de caucho curado en el que se suprime la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura (por ejemplo, 190 °C). Según la presente invención, se proporcionan un caucho acrílico que permite la supresión de la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura (por ejemplo, 190 °C) y una composición de caucho reticulable, que comprende el caucho acrílico. Según la presente invención, se proporciona además un producto de caucho curado en el que se suprime la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura (por ejemplo, 190 °C).

Descripción de las realizaciones

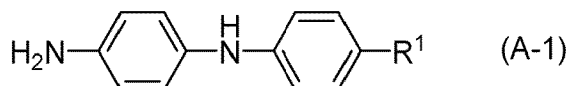
A continuación en el presente documento se describirán en detalle realizaciones adecuadas de la presente invención.

(Composición de caucho reticulable)

<Primera realización>

Una composición de caucho reticulable según una primera realización contiene un caucho acrílico, un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (A-1), un negro de carbono y un agente de reticulación.

[Fórmula química 3]



R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo amino en la fórmula (A-1).

En la primera realización, el caucho acrílico tiene unidades de acrilato y unidades de monómero que contiene grupo carboxilo, y tiene de 0,5 a 10 partes en masa de unidades de etileno con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato y de 5 a 20 partes en masa de unidades de metacrilato de alquilo con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato.

En una composición de caucho reticulable según la primera realización, el caucho acrílico tiene las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo. El compuesto de amina representado por la fórmula (A-1) tiene un esqueleto de difenilamina y un grupo amino (-NH₂) que tienen acción de supresión del deterioro por calor. Por este motivo, cuando se cura la composición de caucho reticulable según la primera realización, y los grupos carboxilo del caucho acrílico y los grupos amino del compuesto de amina se deshidratan y condensan para formar enlaces amida. Puesto que los esqueletos de difenilamina están conectados con el caucho acrílico mediante los enlaces amida, se suprime el deterioro por calor (especialmente la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento) de un producto de caucho curado.

En la composición de caucho reticulable según la primera realización, el caucho acrílico tiene unidades de etileno y/o unidades de metacrilato de alquilo. Cuando un caucho acrílico se expone a alta temperatura, el caucho acrílico habitualmente tiende a disminuir en cuanto a peso molecular mediante descomposición térmica. Cuando los esqueletos de difenilamina se unen a un caucho acrílico tal como se mencionó anteriormente, se volatilizan los componentes de bajo peso molecular incluyendo el esqueleto de difenilamina, y puede disminuir el efecto de supresión del deterioro por calor en el caso en el que el caucho acrílico disminuya en cuanto a peso molecular. Mientras tanto, en la primera realización, se considera que puesto que el caucho acrílico tiene las unidades constituyentes específicas mencionadas anteriormente, la reacción de reticulación avanza simultáneamente en el momento de la descomposición térmica y se suprime la disminución del peso molecular del caucho acrílico. Por tanto, en la primera realización, se evita la disminución del efecto debido a la volatilización de los componentes de bajo peso molecular, y se suprime considerablemente el deterioro por calor (especialmente la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento).

A continuación en el presente documento se describirán en detalle los componentes de la composición de caucho reticulable.

El caucho acrílico tiene las unidades de acrilato, las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo, las unidades de etileno y las unidades de metacrilato de alquilo.

Las unidades de acrilato son unidades constituyentes derivadas de un acrilato. Los ejemplos del acrilato incluyen acrilatos de alquilo y acrilatos de alcoialquilo, y, entre estos, son preferibles los acrilatos de alquilo.

Los acrilatos de alquilo pueden ser, por ejemplo, acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo con de 1 a 12 átomos de carbono, y son preferiblemente acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo con de 2 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos de los acrilatos de alquilo incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de isoamilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-metilpentilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de n-dodecilo.

El contenido de las unidades de acrilato de alquilo en el caucho acrílico puede ser, por ejemplo, del 50 % en masa o más, preferiblemente del 70 % en masa o más y más preferiblemente del 90 % en masa o más basado en la cantidad total del caucho acrílico. El contenido de las unidades de acrilato de alquilo en el caucho acrílico puede ser, por ejemplo, del 99,9 % en masa o menos, y es preferiblemente del 99,8 % en masa o menos y más preferiblemente

del 99,7 % en masa o menos basado en la cantidad total del caucho acrílico.

Las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo son unidades constituyentes derivadas de un monómero que contiene grupo carboxilo. Los monómeros que contienen grupo carboxilo pueden ser un monómero que tiene grupos carboxilo, y pueden ser monómeros que pueden copolimerizarse con el acrilato de alquilo.

Los ejemplos de los monómeros que contienen grupo carboxilo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-pentenoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y monoésteres de ácido dicarboxílico insaturado.

Los ejemplos de los monoésteres de ácido dicarboxílico insaturado incluyen maleatos de monoalquilo, fumaratos de monoalquilo, maleato de monociclohexilo, fumarato de monociclohexilo y ácido cinámico.

Como monoésteres de ácido dicarboxílico insaturado, son preferibles los ésteres monoalquílicos de ácido dicarboxílico insaturado. Los grupos alquilo que tienen los ésteres monoalquílicos de ácido dicarboxílico insaturado pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente grupos alquilo que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de los monoésteres de ácido dicarboxílico insaturado incluyen maleato de mono-n-butilo, maleato de monoetilo, maleato de monometilo, fumarato de mono-n-butilo, fumarato de monoetilo y fumarato de monometilo.

El contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo es preferiblemente de 0,1 partes en masa o más, más preferiblemente de 0,2 partes en masa o más y de manera adicionalmente preferible de 0,3 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato. Aumentar el contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo aumenta los sitios reactivos con el compuesto de amina y los puntos de reticulación por el agente de reticulación, mejora fácilmente el efecto de supresión del deterioro por calor y mejora la capacidad de reticulación, y se obtiene fácilmente un material de caucho más rígido.

El contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo es preferiblemente de 5 partes en masa o menos, más preferiblemente de 4 partes en masa o menos y de manera adicionalmente preferible de 3 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato. Tiende a mejorarse la resistencia al desgarro del producto de caucho curado al reducir el contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo.

Las unidades de etileno son unidades constituyentes derivadas de etileno.

El contenido de las unidades de etileno es de 0,5 partes en masa o más, más preferiblemente de 0,7 partes en masa o más y de manera adicionalmente preferible de 1 parte en masa o más con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato. Aumentar el contenido de las unidades de etileno hace avanzar fácilmente la reacción de reticulación en el momento de la descomposición térmica y suprime la disminución del peso molecular del caucho acrílico, y se obtiene fácilmente el efecto de supresión del deterioro por calor.

El contenido de las unidades de etileno es de 10 partes en masa o menos, más preferiblemente de 7 partes en masa o menos y de manera adicionalmente preferible de 5 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato. Tiende a mantenerse el alargamiento del producto de caucho curado después de un ensayo de resistencia al calor al reducir el contenido de las unidades de etileno.

Las unidades de metacrilato de alquilo son unidades constituyentes derivadas de un metacrilato de alquilo.

Los metacrilatos de alquilo pueden ser metacrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo con de 1 a 12 átomos de carbono, y son preferiblemente metacrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente metacrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos de los metacrilatos de alquilo incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo y metacrilato de isobutilo.

El contenido de las unidades de metacrilato de alquilo es de 5 partes en masa o más, más preferiblemente de 7 partes en masa o más y de manera adicionalmente preferible de 10 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato. Aumentar el contenido de las unidades de metacrilato de alquilo hace avanzar fácilmente la reacción de reticulación en el momento de la descomposición térmica y suprime la disminución del peso molecular del caucho acrílico, y se obtiene fácilmente el efecto de supresión del deterioro por calor.

El contenido de las unidades de metacrilato de alquilo es de 20 partes en masa o menos con respecto a 100 partes

en masa de las unidades de acrilato. Tiende a mejorarse la resistencia en frío del producto de caucho curado al reducir el contenido de las unidades de metacrilato de alquilo.

El caucho acrílico tiene las unidades de etileno y las unidades de metacrilato de alquilo.

El caucho acrílico puede tener además otras unidades de monómero distintas de las anteriores. Los ejemplos de las otras unidades de monómero incluyen compuestos insaturados etilénicamente incluyendo acetato de vinilo; alquil vinil cetona tales como metil vinil cetona; vinil o alil éteres tales como vinil etil éter o alil metil éter; compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, α -metilestireno, cloroestireno, viniltolueno y vinilnaftaleno; vinilnitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; acrilamida; propileno; butadieno; isopreno; pentadieno; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno; fluoruro de vinilo; fluoruro de vinilideno; etileno; propionato de vinilo; diéster de maleato tal como maleato de dimetilo; fumaratos de dialquilo tales como fumarato de dimetilo; itaconatos de dialquilo tales como itaconato de dimetilo; citraconatos de dialquilo tales como citraconato de dimetilo; mesaconatos de dialquilo tales como mesaconato de dimetilo; ésteres dialquílicos de ácido 2-pentenodioico tales como éster dimetilíco de ácido 2-pentenodioico; y acetilenodicarboxilatos de dialquilo tales como acetilenodicarboxilato de dimetilo.

El contenido de las otras unidades de monómero puede ser de 20 partes en masa o menos, y es preferiblemente de 10 partes en masa o menos, más preferiblemente de 5 partes en masa o menos, y puede ser de 0 partes en masa (es decir, no están contenidos los otros monómeros) con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato.

El compuesto de amina es un compuesto representado por la fórmula (A-1). En la fórmula (A-1), R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo amino ($-NH_2$), y es preferiblemente un átomo de hidrógeno.

La razón del número total de los grupos amino ($-NH_2$) que tiene el compuesto de amina, C_2 , con respecto al número total de los grupos carboxilo que tiene el caucho acrílico, C_1 , (C_2/C_1) es preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,2 o más y de manera adicionalmente preferible de 0,3 o más. Cuando la razón (C_2/C_1) está en el intervalo mencionado anteriormente, se mejora adicionalmente la resistencia al calor a largo plazo.

La razón (C_2/C_1) es preferiblemente de 5 o menos, más preferiblemente de 4 o menos y de manera adicionalmente preferible de 3 o menos. Cuando la razón (C_2/C_1) está en el intervalo mencionado anteriormente, tiende a mejorarse la tasa de reticulación de la composición de caucho reticulable.

El contenido del compuesto de amina en la composición de caucho reticulable no está particularmente limitado, y puede ser un contenido, por ejemplo, en el que la razón (C_2/C_1) está en el intervalo preferible mencionado anteriormente.

El contenido del compuesto de amina en la composición de caucho reticulable puede ser, por ejemplo, de 0,1 partes en masa o más, y es preferiblemente de 0,2 partes en masa o más y más preferiblemente de 0,3 partes en masa o más, por ejemplo, con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. El contenido del compuesto de amina puede ser, por ejemplo, de 10 partes en masa o menos, y es preferiblemente de 5 partes en masa o menos y más preferiblemente de 3 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico.

Los ejemplos de negro de carbono incluyen negro de acetileno, negro de Ketjen, negro térmico, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro de carbono grafitizado.

El contenido del negro de carbono en la composición de caucho reticulable puede ser, por ejemplo, de 20 partes en masa o más, y es preferiblemente de 30 partes en masa o más y más preferiblemente de 40 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Tiende a mejorarse adicionalmente la característica mecánica del producto de caucho curado al aumentar el contenido del negro de carbono.

El contenido del negro de carbono puede ser, por ejemplo, de 90 partes en masa o menos, y es preferiblemente de 80 partes en masa o menos y más preferiblemente de 70 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Tiende a mejorarse adicionalmente la elasticidad del caucho del producto de caucho curado al reducir el contenido del negro de carbono.

El agente de reticulación puede ser un agente de reticulación que puede reticular el caucho acrílico. Como agente de reticulación, puede usarse un agente de reticulación bien conocido sin particular limitación como agente de reticulación que puede reticular el caucho acrílico que tiene los grupos carboxilo.

Los ejemplos del agente de reticulación incluyen un agente de reticulación que puede reaccionar con los grupos carboxilo en el caucho acrílico y formar una estructura reticulada cuando se calienta la composición de caucho reticulable. El agente de reticulación puede tener grupos de reticulación que reaccionan con los grupos carboxilo o grupos que producen los grupos reticulables por calentamiento.

Los ejemplos del agente de reticulación incluyen compuestos de amina polivalente y carbonatos de compuestos de amina polivalente.

El contenido del agente de reticulación en la composición de caucho reticulable puede ser, por ejemplo, de 0,1 partes en masa o más, y es preferiblemente de 0,2 partes en masa o más y más preferiblemente de 0,3 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Tiende a mejorarse adicionalmente la característica mecánica del producto de caucho curado al aumentar el contenido del agente de reticulación.

El contenido del agente de reticulación puede ser, por ejemplo, de 10 partes en masa o menos, y es preferiblemente de 5 partes en masa o menos y más preferiblemente de 2 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Tiende a mejorarse adicionalmente el alargamiento por tracción del producto de caucho curado al reducir el contenido del agente de reticulación.

La composición de caucho reticulable puede contener además otros componentes distintos de los anteriores. Los ejemplos de los otros componentes incluyen un lubricante, un promotor de reticulación, un plastificante, una carga, un agente de refuerzo y un agente de acoplamiento de silanos.

Los ejemplos del lubricante incluyen parafina líquida, ácido esteárico, estearilamina, sales de zinc de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y organosiliconas.

El contenido del lubricante en la composición de caucho reticulable puede ser, por ejemplo, de 0,1 partes en masa o más, y es preferiblemente de 0,3 o más partes en masa y más preferiblemente de 0,5 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Tiende a mejorarse adicionalmente la fluidez de la composición de caucho reticulable al aumentar el contenido del lubricante.

El contenido del lubricante puede ser, por ejemplo, de 10 partes en masa o menos, y es preferiblemente de 7 partes en masa o menos y más preferiblemente de 5 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Tiende a mejorarse adicionalmente la resistencia al calor del producto de caucho curado al reducir el contenido del lubricante.

Como promotor de reticulación, puede seleccionarse y usarse de manera adecuada un promotor de reticulación bien conocido dependiendo del tipo del agente de reticulación.

Los ejemplos del promotor de reticulación incluyen compuestos de amina secundaria monovalente alifática, compuestos de amina terciaria monovalente alifática, compuestos de guanidina, compuestos de imidazol, sales de onio cuaternario, compuestos de fosfina terciaria, sales de metales alcalinos de ácidos débiles y compuestos de diazabicioalqueno.

El contenido del promotor de reticulación en la composición de caucho reticulable puede ser, por ejemplo, de 0,1 partes en masa o más, y es preferiblemente de 0,2 partes en masa o más y más preferiblemente de 0,3 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Puede reducirse el tiempo de reticulación de la composición de caucho reticulable al aumentar el contenido del promotor de reticulación.

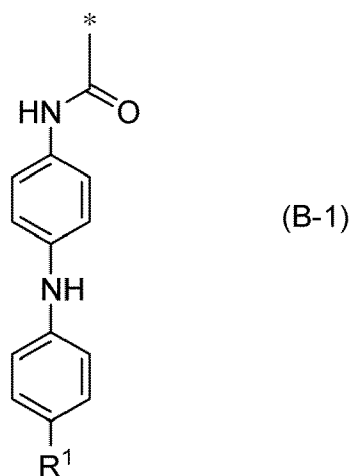
El contenido del promotor de reticulación puede ser, por ejemplo, de 10 partes en masa o menos, y es preferiblemente de 5 partes en masa o menos y más preferiblemente de 3 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico. Tiende a mejorarse adicionalmente la resistencia al calor del producto de caucho curado al reducir el contenido del promotor de reticulación.

<Segunda realización>

Una composición de caucho reticulable según una segunda realización contiene un caucho acrílico, un negro de carbono y un agente de reticulación.

En la segunda realización, el caucho acrílico tiene unidades de acrilato, unidades de monómero que contiene grupo carboxilo, unidades de monómero que contiene amina que tienen un grupo representado por la siguiente fórmula (B-1), y unidades de etileno a de 0,5 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato y unidades de metacrilato de alquilo a de 5 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato.

[Fórmula química 4]



5 R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo amino en la fórmula (B-1).

En una composición de caucho reticulable según la segunda realización, el caucho acrílico tiene grupos representados por la fórmula (B-1). Los grupos tienen un esqueleto de difenilamina, y tienen la función de suprimir el deterioro por calor (especialmente la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento) del producto de caucho curado. Puesto que el caucho acrílico tiene las unidades de etileno y las unidades de metacrilato de alquilo en la composición de caucho reticulable según la segunda realización, se suprime la disminución del peso molecular debido a la descomposición térmica a alta temperatura, se evita la disminución del efecto debido a la volatilización de los componentes de bajo peso molecular y se suprime considerablemente el deterioro por calor (especialmente la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento).

El caucho acrílico en la segunda realización puede ser un caucho acrílico en el que algunos grupos carboxilo en el caucho acrílico en la primera realización reaccionan con el compuesto de amina representado por la fórmula (A-1). Es decir, como unidades de acrilato, unidades de monómero que contiene grupo carboxilo, unidades de etileno y unidades de metacrilato de alquilo que tiene el caucho acrílico en la segunda realización, pueden ilustrarse las mismas que las unidades constituyentes que tiene el caucho acrílico en la primera realización. En la segunda realización, el contenido de las unidades de acrilato, las unidades de etileno y las unidades de metacrilato de alquilo en el caucho acrílico puede ser el mismo que el contenido de las unidades constituyentes en el caucho acrílico en la primera realización.

En el caucho acrílico en la segunda realización, el contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo es preferiblemente de 0,05 partes en masa o más, más preferiblemente de 0,1 partes en masa o más y de manera adicionalmente preferible de 0,2 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato. En la segunda realización, el contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo es preferiblemente de 4,5 partes en masa o menos, más preferiblemente de 3,5 partes en masa o menos y de manera adicionalmente preferible de 2,5 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato.

En el caucho acrílico en la segunda realización, la razón del número de las unidades de monómero que contiene amina con respecto al número total de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo y las unidades de monómero que contiene amina es preferiblemente de 0,09 o más y más preferiblemente de 0,1 o más. La razón es preferiblemente de 0,8 o menos y más preferiblemente de 0,7 o menos.

La composición de caucho reticulable según la segunda realización puede contener además otros componentes distintos de los anteriores.

Como negro de carbono, agente de reticulación y otros componentes en la segunda realización, pueden ilustrarse los mismos que los negros de carbono, los agentes de reticulación y los otros componentes en la primera realización. El contenido de los componentes en la segunda realización puede ser el mismo que el contenido de los componentes en la primera realización.

(Producto de caucho curado)

Un producto de caucho curado según la presente realización puede obtenerse por termoendurecimiento de las composiciones de caucho reticulable mencionadas anteriormente. El producto de caucho curado según la presente realización puede ser el producto curado de la composición de caucho reticulable según la primera realización,

puede ser el producto curado de la composición de caucho reticulable según la segunda realización o puede ser un producto curado de una mezcla de la composición de caucho reticulable según la primera realización y la composición de caucho reticulable según la segunda realización.

5 Las condiciones de curado de la composición de caucho reticulable no están particularmente limitadas. La temperatura de curado puede ser, por ejemplo, de 150 a 220 °C, y es preferiblemente de 160 a 180 °C. El tiempo de curado puede ser, por ejemplo, de 5 minutos a 2 horas, y es preferiblemente de 5 a 60 minutos.

10 Puesto que se suprime la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento a alta temperatura (por ejemplo, 190 °C), el producto de caucho curado según la presente realización puede usarse de manera adecuada como elementos de caucho expuestos a alta temperatura.

15 El producto de caucho curado según la presente realización puede usarse de manera adecuada para los usos de elementos de tubo flexible tales como tubos flexibles de refrigerador de aceite de la transmisión, tubos flexibles de refrigerador de aceite de motor, tubos flexibles de conducto de aire, tubos flexibles de radiador de aire con sobrealimentación del turbo, tubos flexibles de aire caliente, tubos flexibles de radiador, tubos flexibles de la dirección asistida, tubos flexibles para sistemas de combustible y tubos flexibles para sistemas de drenaje de, por ejemplo, vehículos de motor, maquinaria de construcción, equipos hidráulicos, y similares.

20 Aunque anteriormente se describieron las realizaciones adecuadas de la presente invención, la presente invención no se limita a las realizaciones mencionadas anteriormente.

Ejemplos

25 Aunque la presente invención se describirá en más detalle a continuación en el presente documento mediante los ejemplos, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

(Producción de caucho acrílico)

30 <Producción de caucho acrílico A>

Se produjo un caucho acrílico A mediante el siguiente método.

35 En primer lugar, se alimentaron 17 kg de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado al 4 % en masa y 22 g de acetato de sodio a un recipiente de reacción resistente a la presión con una capacidad de 40 litros, se reemplazó el aire superior en el tanque por nitrógeno mientras se mezclaba bien la mezcla con un agitador, luego se inyectó etileno en la parte superior del tanque y se ajustó la presión a 3,5 MPa. Se continuó la agitación, se mantuvo el interior del tanque a 55 °C y luego se inyectó un líquido mixto de monómeros de 7,8 kg de acrilato de etilo, 3,4 kg de acrilato de n-butilo, 300 g de maleato de monobutilo y 1,8 g de terc-dodecilmercaptano durante 6 horas. Simultáneamente, se inyectó por separado una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo (0,25 % en masa, 2 litros) desde un orificio de inyección durante 6 horas para la polimerización hasta una tasa de polimerización final del 95 %. Como coagulante se añadió una disolución acuosa de borato de sodio (3,5 % en masa, 7 litros) al líquido de polimerización generado, y se solidificó, deshidrató y secó un polímero para producir un caucho acrílico A.

45 <Producción de caucho acrílico B>

Se produjo un caucho acrílico B de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque la presión de etileno se cambió a 10 MPa.

50 <Producción de caucho acrílico C>

Se produjo un caucho acrílico C de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque la presión de etileno se cambió a 0,5 MPa.

55 <Producción de caucho acrílico D>

60 Se produjo un caucho acrílico D de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque el líquido mixto de monómeros se cambió a un líquido mixto de monómeros de 7,8 kg de acrilato de etilo, 3,4 kg de acrilato de n-butilo, 500 g de maleato de monobutilo y 1,8 g de terc-dodecilmercaptano.

<Producción de caucho acrílico E>

65 Se produjo un caucho acrílico E de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque el líquido mixto de monómeros se cambió a un líquido mixto de monómeros de 7,8 kg de acrilato de etilo, 3,4 kg de acrilato de n-butilo, 150 g de maleato de monobutilo y 1,8 g de terc-dodecilmercaptano.

<Producción de caucho acrílico F>

Se produjo un caucho acrílico F de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque no se usó etileno.

<Producción de caucho acrílico G>

Se produjo un caucho acrílico G de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque el líquido mixto de monómeros se cambió a un líquido mixto de monómeros de 6,2 kg de acrilato de etilo, 3,9 kg de acrilato de n-butilo, 1,1 kg de metacrilato de metilo, 300 g de maleato de monobutilo y 1,8 g de terc-dodecilmercaptano.

<Producción de caucho acrílico H>

Se produjo un caucho acrílico H de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque el líquido mixto de monómeros se cambió a un líquido mixto de monómeros de 5,6 kg de acrilato de etilo, 3,4 kg de acrilato de n-butilo, 2,2 kg de metacrilato de metilo, 300 g de maleato de monobutilo y 1,8 g de terc-dodecilmercaptano.

<Producción de caucho acrílico I>

Se produjo un caucho acrílico I de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque el líquido mixto de monómeros se cambió a un líquido mixto de monómeros de 5,6 kg de acrilato de etilo, 3,4 kg de acrilato de n-butilo, 2,2 kg de metacrilato de metilo, 300 g de maleato de monobutilo y 1,8 g de terc-dodecilmercaptano, y no se usó etileno.

<Producción de caucho acrílico J>

Se produjo un caucho acrílico I de una manera similar a la del caucho acrílico A excepto porque el líquido mixto de monómeros se cambió a un líquido mixto de monómeros de 5,6 kg de acrilato de etilo, 3,4 kg de acrilato de n-butilo, 2,2 kg de metacrilato de metilo, 300 g de maleato de monobutilo y 1,8 g de terc-dodecilmercaptano, y no se usó etileno.

(Ejemplos 1 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 5)

Los ejemplos 1 a 9 y 13 a 15 se proporcionan con propósitos comparativos.

<Producción de composiciones de caucho reticulable>

Se produjeron composiciones de caucho reticulable mediante el siguiente método.

Se realizó amasado para mezclar las composiciones en las tablas 1 a 3 usando los cauchos acrílicos obtenidos mediante los métodos mencionados anteriormente con una amasadora de presión de 0,5 l y rodillos abiertos de 6 pulgadas.

<Producción de producto de caucho curado>

Se produjeron productos de caucho curado mediante el siguiente método.

Se laminó con rodillo cada una de las composiciones de caucho reticulable obtenidas para formar una lámina que tenía un grosor de 2,4 mm, luego se sometió a vulcanización primaria a 170 °C durante 40 minutos con una prensa vulcanizadora y luego se sometió a vulcanización secundaria a 170 °C durante 4 horas con un horno de engranajes para producir un producto de caucho curado.

<Método de evaluación>

(1) Tiempo de prevulcanización

La medición se realizó según la norma JIS K6300-1-2013.

(2) Curva de vulcanización

La medición se realizó según la norma JIS K6300-2-2001.

(3) Resistencia a la tracción y alargamiento iniciales

La medición se realizó según la norma JIS K6251-2010.

(4) Dureza inicial

La medición se realizó según la norma JIS K6253-2006 usando un durómetro de tipo A.

5 (5) Deformación permanente por compresión

La medición se realizó según la norma JIS K6262-2013.

10 (6) Ensayo de resistencia al calor

El ensayo se realizó en las condiciones de 190 °C y 504 horas según la norma JIS K6257-2010. La resistencia a la tracción, el alargamiento y la dureza después del ensayo de resistencia al calor se midieron tal como se describe en los puntos (3) y (4) mencionados anteriormente.

[Tabla 1]

		Ejemplo							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Caucho acrílico	A	A	A	B	C	D	D	E	E
Acrílico de etilo	[% en peso]	67,5	67,5	62,2	68,4	66,9	66,9	68,2	68,2
Acrílico de n-butilo	[% en peso]	28,9	28,9	26,6	29,3	28,7	28,7	29,2	29,2
Metacrilato de metilo	[% en peso]	0	0	0	0	0	0	0	0
Etileno	[% en peso]	1,9	1,9	9,5	0,6	1,9	1,9	1,9	1,9
Maleato de monobutilo	[% en peso]	1,7	1,7	1,7	1,7	2,5	2,5	0,7	0,7
C, C1	[% en peso]	0,27	0,54	0,32	0,26	0,18	0,36	0,65	1,3
Caucho acrílico		100	100	100	100	100	100	100	100
4-Aminodifenilamina		0,5	1	0,5	0,5	0,5	1	0,5	1
Negro de carbono: SEAST SO		50	50	50	50	50	50	50	50
Lubricante: ácido esteárico		1	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidante: Naugard #445		-	-	-	-	-	-	-	-
Lubricante: parafina líquida		1	1	1	1	1	1	1	1
Lubricante: estearilamina		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Agente de reticulación: Diak #1		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Promotor de reticulación: XLA-60		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Total		154	154,5	154	154	154	154,5	154	154,5
Tiempo de prevulcanización	[min]	10,3	10,6	10,3	10,3	9,1	9,3	11,2	12,0
Curva de vulcanización (Apar)	[Kgf/cm]	5,8	5,4	5,8	5,8	6,2	5,9	6,0	5,8
Propiedad física inicial	Resistencia a la tracción [MPa]	12,1	12,2	12,6	11,7	12,7	12,6	10,9	10,8
	Alargamiento [%]	295	325	291	280	234	256	351	373
	Dureza [Shore A]	58	60	58	58	59	60	57	58
	Dureza 150 °C x 72 h [%]	33	35	35	32	31	33	34	29
Deformación permanente por compresión	Resistencia a la tracción [MPa]	6,6	7,0	7,2	6,0	6,9	7,3	5,7	6,0
	Alargamiento [%]	169	179	171	146	139	134	181	182
	Dureza [Shore A]	85	85	85	85	87	86	86	84
	Resistencia a la tracción [%]	-45	-43	-43	-49	-46	-42	-48	-44
Resistencia al calor 150 °C x 504 h	Alargamiento [%]	-43	-45	-41	-48	-41	-48	-48	-49
	ΔDureza [Shore A]	-27	+25	-27	+27	+28	+26	+29	+26

[Tabla 2]

		Ejemplo									
Caucho acrílico		9	10	11	12	13	14	15			
Acrilato de etilo		E	G	G	H	I	I	I			
Acrilato de n-butilo		68.2	53	53	48	54.1	54.1	49.1			
Metacrilato de metilo		29.2	33.7	33.7	30.5	34.4	34.4	31.3			
Etileno		0	9.7	9.7	18	9.9	9.9	18			
Maleato de monobutilo		1.9	2	2	1.9	0	0	0			
C2/C1		0.7	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6			
Caucho acrílico		3.9	0.28	0.56	0.28	0.27	0.53	0.27			
4-Aminodifenilamina		100	100	100	100	100	100	100			
Negro de carbono: SEAST SO		3	0.5	1	0.5	0.5	1	0.5			
Lubricante: ácido esteárico		50	50	50	50	50	50	50			
Antioxidante: Naugard #445		1	1	1	1	1	1	1			
Lubricante: parafina líquida		-	-	-	-	-	-	-			
Lubricante: estearamina		1	1	1	1	1	1	1			
Agente de reticulación: Diak #1		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
Promotor de reticulación: XLA-60		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4			
Total		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			
Tiempo de prevulcanización		156.5	154	154.5	154	154	154.5	154			
Curva de vulcanización (apar)		10.9	11.6	11.3	12.6	10.1	11.3	10.5			
Propiedad física inicial		5.2	4.8	4.7	4.3	5.2	4.8	5.1			
Deformación permanente por compresión	Resistencia a la tracción	10.1	9.8	9.3	9.5	9.6	9.2	8.9			
	Alargamiento	423	399	434	436	379	429	453			
	Dureza	59	68	69	69	68	69	69			
	Resistencia a la tracción	29	48	52	51	47	51	49			
	Alargamiento	6.8	6.7	6.7	5.8	5.4	5.4	4.9			
Resistencia al calor	Dureza	199	239	247	267	192	218	257			
	Resistencia a la tracción	83	88	89	86	88	89	88			
	Alargamiento	-33	-32	-28	-39	-44	-41	-45			
	Alargamiento	-53	-40	-43	-39	-49	-49	-43			
	Dureza	+24	+20	+20	+17	+20	+20	+19			

[Tabla 3]

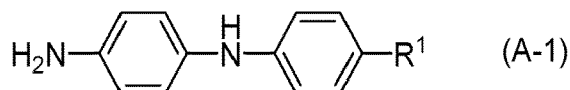
		Ejemplo comparativo				
		1	2	3	4	5
Caucho acrílico		A	A	G	F	F
Acrilato de etilo		[% en peso]	67.5	67.5	53	68.9
Acrilato de n-butilo		[% en peso]	28.9	28.9	33.7	29.5
Metacrilato de metilo		[% en peso]	0	0	9.7	0
Etileno		[% en peso]	1.9	1.9	2	0
Maleato de monobutilo		[% en peso]	1.7	1.7	1.6	1.6
C2/C1		0	0	0	0.27	0.54
Caucho acrílico		100	100	100	100	100
4-Aminodifenilamina		-	-	-	0.5	1
Negro de carbono: SEAST SO		50	50	50	50	50
Lubricante: ácido esteárico		1	1	1	1	1
Antioxidante: Naugard #445		-	1	1	-	-
Lubricante: parafina líquida		1	1	1	1	1
Lubricante: estearilamina		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Agente de reticulación: Diak #1		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Promotor de reticulación: XLA-60		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Total		153.5	154.5	154.5	154	154.5
Tiempo de prevulcanización		[min]	9.8	10.0	10.6	10.1
Curva de vulcanización (Aper)		[Kgf/cm]	6.1	6.0	5.6	5.6
Propiedad física inicial	Resistencia a la tracción	[MPa]	12.4	12.2	10.2	12.3
	Alargamiento	[%]	289	287	386	293
Deformación permanente por compresión	Dureza	[Shore A]	56	57	67	58
	190 °C x 72 h	[%]	30	29	41	32
Resistencia al calor	Resistencia a la tracción	[MPa]	6.9	5.3	4.3	5.1
	Alargamiento	[%]	30	60	173	126
190 °C x 504 h	Dureza	[Shore A]	95	90	91	88
	Resistencia a la tracción	[%]	-44	-57	-58	-59
	Alargamiento	[%]	-90	-79	-55	-59
	Dureza	[Shore A]	+39	+33	+24	+30
						+29

En las tablas, el "negro de carbono: SEAST SO" indica el nombre comercial "SEAST SO" (tamaño de partícula promedio aritmético de 43 nm) producido por TOKAI CARBON CO., LTD. El "antioxidante: Naugard #445" indica el nombre comercial "Naugard #445" producido por Addivant. El "agente de reticulación: Diak #1" indica el nombre comercial "Diak #1" producido por DuPont. El "promotor de reticulación: XLA-60" indica el nombre comercial "XLA-60" producido por LANXESS Deutschland GmbH.

REIVINDICACIONES

1. Composición de caucho reticulable, que comprende: un caucho acrílico; un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (A-1); un negro de carbono; y un agente de reticulación, en la que

el caucho acrílico tiene unidades de acrilato y unidades de monómero que contiene grupo carboxilo, y tiene de 0,5 a 10 partes en masa de unidades de etileno con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato y de 5 a 20 partes en masa de unidades de metacrilato de alquilo con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato,



en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo amino en la fórmula (A-1).

2. Composición de caucho reticulable según la reivindicación 1, en la que el contenido de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo es de 0,1 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato.
3. Composición de caucho reticulable según la reivindicación 1 ó 2, en la que la razón del número total de grupos amino (-NH₂) que tiene el compuesto de amina, C₂, con respecto al número total de grupos carboxilo que tiene el caucho acrílico, C₁, (C₂/C₁) es de 0,1 a 5.

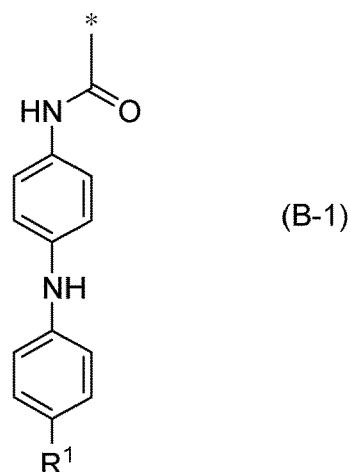
4. Caucho acrílico, que comprende

unidades de acrilato,

unidades de monómero que contiene grupo carboxilo,

unidades de monómero que contiene amina que tienen un grupo representado por la siguiente fórmula (B-1), y

unidades de etileno a de 0,5 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato y unidades de metacrilato de alquilo a de 5 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato,



en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo amino en la fórmula (B-1).

5. Caucho acrílico según la reivindicación 4, en el que el contenido de las unidades de monómero que contiene amina es de 0,1 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades de acrilato.
6. Caucho acrílico según la reivindicación 4 ó 5, en el que la razón del número de las unidades de monómero que contiene amina con respecto al número total de las unidades de monómero que contiene grupo carboxilo y las unidades de monómero que contiene amina es de 0,09 a 0,8.
7. Composición de caucho reticulable, que comprende: el caucho acrílico según una cualquiera de las

reivindicaciones 4 a 6; un negro de carbono; y un agente de reticulación.

- 5
8. Producto de caucho curado, en el que el producto de caucho curado es un producto curado de la composición de caucho reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 7.
 9. Elemento de tubo flexible, que comprende el producto de caucho curado según la reivindicación 8.