(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 987 074**

(51) Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 222/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2021 PCT/JP2021/001822**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2021 WO21153372**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2021 E 21747512 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024 EP 4074738**

(54) Título: **Caucho acrílico, composición de caucho, producto reticulado del mismo, y manguera de caucho**

(30) Prioridad:

30.01.2020 JP 2020013734

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

NAKANO TATSUYA;
HORIGUCHI TATSUNORI;
KAWASAKI TAKASHI y
MIYAUCHI TOSHIAKI

(74) Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

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

Caucho acrílico, composición de caucho, producto reticulado del mismo, y manguera de caucho

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un caucho acrílico, a una composición de caucho y a un producto reticulado del mismo, y a una manguera de caucho.

Antecedentes de la técnica

Los cauchos acrílicos y los productos reticulados de los mismos son excelentes en propiedades físicas tales como resistencia al calor, resistencia al aceite y propiedades mecánicas y, por tanto, se usan ampliamente, por ejemplo, como materiales para elementos de manguera en compartimentos para el motor de automóviles. Una de las características requeridas para tales productos reticulados de cauchos acrílicos es que no se producen fácilmente grietas cuando se dobla el producto reticulado (denominado resistencia a la fatiga por flexión). Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer una composición de caucho acrílico en la que se añaden un agente antienvejecimiento, un negro de carbono y un agente de reticulación a un caucho acrílico como una composición de caucho acrílico capaz de proporcionar un producto reticulado excelente en resistencia a la fatiga por flexión y similares. Los documentos de patente 2-4 dan a conocer mangueras de caucho que comprenden un producto reticulado de una composición de caucho que comprende un caucho acrílico que comprende acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, etileno y maleato de monobutilo.

Lista de referencias

Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2012-211239, documento de patente 2: JP 2001192420 A, documento de patente 3: US 2004/048970 A1, documento de patente 4: WO 2019/078167 A1.

Sumario de la invención

Problema técnico

En el documento de patente 1 descrito anteriormente, se mejora la resistencia a la fatiga por flexión haciendo que la composición de caucho acrílico tenga una composición específica. Sin embargo, según estudios realizados por los presentes inventores, hay margen para mejorar la resistencia a la fatiga por flexión en el propio caucho acrílico.

Por consiguiente, un objeto de un aspecto de la presente invención es proporcionar un caucho acrílico capaz de mejorar la resistencia a la fatiga por flexión de un producto reticulado.

Solución al problema

Los presentes inventores han descubierto que, en un caucho acrílico que contiene acrilato de etilo y acrilato de n-butilo como unidades monoméricas, cuando la razón en masa del contenido de acrilato de etilo con respecto al contenido de acrilato de n-butilo y el contenido de un componente insoluble en tolueno contenido en el caucho acrílico están dentro de intervalos específicos, puede mejorarse la resistencia a la fatiga por flexión de un producto reticulado en comparación con el caso en que la razón en masa y el contenido del componente insoluble en tolueno están fuera de los intervalos.

Un aspecto de la presente invención es un caucho acrílico que contiene acrilato de etilo y acrilato de n-butilo como unidades monoméricas y que contiene un componente insoluble en tolueno, en el que la razón en masa del contenido del acrilato de etilo con respecto al contenido del acrilato de n-butilo es de 2,5 o más y de 8 o menos, en el que la viscosidad de Mooney del caucho acrílico es de 50 o menos, y el contenido del componente insoluble en tolueno es del 5 % en masa o menos basado en la cantidad total del caucho acrílico.

El caucho acrílico puede contener metacrilato como unidades monoméricas. El caucho acrílico puede contener además etileno como unidades monoméricas. El caucho acrílico puede contener además un monómero de reticulación que tiene un grupo carboxilo como unidades monoméricas.

El caucho acrílico puede contener, como unidades monoméricas, sólo el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, etileno, y un monómero de reticulación que tiene un grupo carboxilo. En este caso, el contenido del acrilato de etilo puede ser del 70 al 90 % en masa basado en la cantidad total de las unidades monoméricas. El contenido del acrilato de n-butilo puede ser del 10 al 30 % en masa basado en la cantidad total de las unidades monoméricas. El contenido del etileno puede ser del 0,5 al 5 % en masa basado en la cantidad total de unidades monoméricas. El

contenido del monómero de reticulación puede ser del 0,5 al 5 % en masa basado en la cantidad total de las unidades monoméricas.

Otro aspecto de la presente invención es una composición de caucho que contiene el caucho acrílico descrito anteriormente. Otro aspecto de la presente invención es un producto reticulado de la composición de caucho. Otro aspecto de la presente invención es una manguera de caucho que contiene el producto reticulado.

Efectos ventajosos de la invención

Según un aspecto de la presente invención, es posible proporcionar un caucho acrílico capaz de mejora la resistencia a la fatiga por flexión de un producto reticulado.

Descripción de las realizaciones

Una realización de la presente invención es un caucho acrílico que contiene acrilato de etilo y acrilato de n-butilo como unidades monoméricas.

El contenido de acrilato de etilo puede ser preferiblemente del 70 % en masa o más, el 72 % en masa o más, el 74 % en masa o más, o el 76 % en masa o más, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico, desde el punto de vista de mejorar la resistencia a la tracción de un producto reticulado del caucho acrílico (una composición que contiene el caucho acrílico) (a continuación en el presente documento, también denominado simplemente “producto reticulado”). El contenido de acrilato de etilo puede ser preferiblemente del 90 % en masa o menos, del 87 % en masa o menos, del 85 % en masa o menos, o del 82 % en masa o menos, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico, desde el punto de vista de mejorar la resistencia al frío del producto reticulado. El contenido de acrilato de etilo puede ser del 70 al 90 % en masa, del 70 al 87 % en masa, del 70 al 85 % en masa, del 70 al 82 % en masa, del 72 al 90 % en masa, del 72 al 87 % en masa, del 72 al 85 % en masa, del 72 al 82 % en masa, del 74 al 90 % en masa, del 74 al 87 % en masa, del 74 al 85 % en masa, del 74 al 82 % en masa, del 76 al 90 % en masa, del 76 al 87 % en masa, del 76 al 85 % en masa, o del 76 al 82 % en masa, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico.

El contenido total de acrilato de etilo y acrilato de n-butilo puede ser del 90 % en masa o más, del 93 % en masa o más, del 95 % en masa o más, o del 96 % en masa o más, puede ser del 99,5 % en masa o menos, o del 99 % en masa o menos, y puede ser del 90 al 99,5 % en masa, del 90 al 99 % en masa, del 93 al 99,5 % en masa, del 93 al 99 % en masa, del 95 al 99,5 % en masa, del 95 al 99 % en masa, del 96 al 99,5 % en masa, o del 96 al 99 % en masa, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico.

El contenido de acrilato de n-butilo puede ser preferiblemente del 10 % en masa o más, del 12 % en masa o más, o del 15 % en masa o más, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico, desde el punto de vista de mejorar la resistencia al frío del producto reticulado. El contenido de acrilato de n-butilo puede ser preferiblemente del 30 % en masa o menos, del 25 % en masa o menos, o del 22 % en masa o menos, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico, desde el punto de vista de mejorar la resistencia a la tracción del producto reticulado. El contenido de acrilato de n-butilo puede ser del 10 al 30 % en masa, del 10 al 25 % en masa, del 10 al 22 % en masa, del 12 al 30 % en masa, del 12 al 25 % en masa, del 12 al 22 % en masa, del 15 al 30 % en masa, del 15 al 25 % en masa, o del 15 al 22 % en masa, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico.

La razón en masa del contenido de acrilato de etilo con respecto al contenido de acrilato de n-butilo en las unidades monoméricas (contenido (masa) de acrilato de etilo / contenido (masa) de acrilato de n-butilo) es de 2,5 o más, y puede ser preferiblemente de 3 o más, de 3,5 o más, de 3,8 o más, de 4 o más, o de 4,1 o más, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente la resistencia a la fatiga por flexión del producto reticulado y mejorar la resistencia a la tracción del producto reticulado. La razón en masa es de 8 o menos, y puede ser preferiblemente de 6 o menos, o de 5 o menos, desde el punto de vista de mejorar la resistencia al frío del producto reticulado.

El caucho acrílico puede contener además etileno como unidades monoméricas. El contenido de etileno puede ser del 0,5 % en masa o más, el 0,7 % en masa o más, o el 1 % en masa o más, y puede ser del 5 % en masa o menos, el 4 % en masa o menos, o el 3 % en masa o menos, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico. El contenido de etileno puede ser del 0,5 al 5 % en masa, del 0,5 al 4 % en masa, del 0,5 al 3 % en masa, del 0,7 al 5 % en masa, del 0,7 al 4 % en masa, del 0,7 al 3 % en masa, del 1 al 5 % en masa, del 1 al 4 % en masa, o del 1 al 3 % en masa, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico.

El caucho acrílico puede contener además un monómero de reticulación que tiene un grupo carboxilo como unidades monoméricas. El monómero de reticulación es un monómero copolimerizable con acrilato de etilo y acrilato de n-butilo, y que tiene un grupo carboxilo para formar un sitio de reticulación (también denominado un punto de reticulación). El monómero de reticulación tiene un doble enlace carbono-carbono polimerizable y tiene, por ejemplo,

un grupo acriloílo, un grupo metacriloílo, un grupo alilo, un grupo metalilo, un grupo vinilo, o un grupo alquileno.

Los ejemplos del monómero de reticulación que tiene un grupo carboxilo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido 2-pentenoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y un maleato de monoalquilo.

El contenido del monómero de reticulación puede ser del 0,5 % en masa o más, del 0,7 % en masa o más, o del 1 % en masa o más, y puede ser del 5 % en masa o menos, del 4 % en masa o menos, o del 3 % en masa o menos, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico. El contenido del monómero de reticulación puede ser del 0,5 al 5 % en masa, del 0,5 al 4 % en masa, del 0,5 al 3 % en masa, del 0,7 al 5 % en masa, del 0,7 al 4 % en masa, del 0,7 al 3 % en masa, del 1 al 5 % en masa, del 1 al 4 % en masa, o del 1 al 3 % en masa, basado en la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico.

El caucho acrílico puede contener además, como unidades monoméricas, monómeros adicionales distintos de los monómeros descritos anteriormente.

Los ejemplos del monómero adicional incluyen un acrilato de alquilo distinto de acrilato de etilo y acrilato de n-butilo, un metacrilato de alquilo, un (met)acrilato de alcoxialquilo, un (met)acrilato que contiene flúor, un (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo, un (met)acrilato que contiene un grupo amino terciario, un metacrilato de alquilo, una alquil vinil cetona, un vinil éter, un alil éter, un compuesto de vinilo aromático, un vinilnitrilo, un vinilo halogenado y un vinilideno halogenado.

Los ejemplos del acrilato de alquilo distinto de acrilato de etilo y el acrilato de n-butilo incluyen acrilato de metilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de isoamilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-metilpentilo, acrilato de n-octilo y acrilato de 2-etilhexilo. Los ejemplos del metacrilato de alquilo incluyen metacrilato de metilo y metacrilato de octilo.

Los ejemplos del (met)acrilato de alcoxialquilo incluyen (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-(n-propoxi)etilo, (met)acrilato de 2-(n-butoxi)etilo, (met)acrilato de 3-metoxipropilo, (met)acrilato de 3-etoxipropilo, (met)acrilato de 2-(n-propoxi)propilo y (met)acrilato de 2-(n-butoxi)propilo.

Los ejemplos del (met)acrilato que contiene flúor incluyen (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluoroetilo, (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluoropropilo, (met)acrilato de 1,1,5-trihidroperfluorohexilo, (met)acrilato de 1,1,2,2-tetrahidroperfluoropropilo, (met)acrilato de 1,1,7-trihidroperfluoroheptilo, (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo y (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluorodecilo.

Los ejemplos del (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo incluyen (met)acrilato de 1-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxietilo. Los ejemplos del (met)acrilato que contiene un grupo amino terciario incluyen (met)acrilato de dietilaminoetilo y (met)acrilato de dibutilaminoetilo.

Los ejemplos de alquil vinil cetona incluyen metil vinil cetona. Los ejemplos del vinil éter incluyen vinil etil éter. Los ejemplos del alil éter incluyen alil metil éter. Los ejemplos del compuesto de vinilo aromático incluyen estireno, α-metilestireno, cloroestireno y viniltolueno. Los ejemplos del vinilnitrilo incluyen acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los ejemplos del haluro de vinilo incluyen cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo. Los ejemplos del haluro de vinilideno incluyen cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno.

El contenido del monómero adicional puede ser del 1 % en masa o más y puede ser del 10 % en masa o menos, basado en la cantidad total de unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico.

El caucho acrílico preferiblemente no contiene metacrilato como unidades monoméricas. El caucho acrílico contiene más preferiblemente sólo acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, etileno, y un monómero de reticulación que tiene un grupo carboxilo, como unidades monoméricas.

El caucho acrílico se obtiene copolimerizando los monómeros descritos anteriormente mediante un método conocido tal como una polimerización en emulsión o una polimerización en suspensión, y más específicamente, por ejemplo, se obtiene mediante el siguiente método.

En primer lugar, se mezcla un líquido mixto de monómeros que contiene acrilato de etilo y acrilato de n-butilo con una disolución acuosa de un emulsionante (por ejemplo, una disolución acuosa de un poli(alcohol vinílico)) en un reactor para preparar una suspensión. Posteriormente, después de reemplazar el interior del reactor con gas nitrógeno, se inyecta etileno en el reactor a una presión, por ejemplo, de 0,5 a 5 MPa, si es necesario. Después, se añade un iniciador de polimerización a la suspensión mientras se agita la suspensión para iniciar la polimerización, y se permite que avance la polimerización, por ejemplo, a de 40 a 100 ºC durante de 1 a 24 horas. Se añade un coagulante (una disolución acuosa de borato sódico) al copolímero obtenido para solidificar el copolímero, y después se realizan procedimientos de lavado, deshidratación y secado del copolímero con agua en este orden para obtener un caucho acrílico. En el caso de obtener el caucho acrílico mediante tal método, un método para preparar una suspensión mezclando un líquido mixto de monómeros con una disolución acuosa de un emulsionante por

adelantado tiende a reducir adicionalmente el contenido insoluble en tolueno descrito a continuación en comparación con un método para añadir un líquido mixto de monómeros a una suspensión después de preparar una suspensión mezclando una disolución acuosa de un emulsionante por adelantado.

El emulsionante puede ser, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico), y también puede ser otros tensioactivos. Los ejemplos de otros tensioactivos incluyen sales de ácidos grasos tales como ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido linolénico; alquilbencenosulfonatos tales como dodecilbencenosulfonato de sodio; sulfatos de alcoholes superiores tales como laurilsulfato de sodio; sales de fosfatos superiores tales como alquilfosfatos de sodio; alquilsulfosuccinatos; alquil éteres de polioxietileno tales como dodecil éteres de polioxietileno; alquilfenol éteres de polioxietileno tales como nonilfenil éteres de polioxietileno; ésteres alquílicos de polioxietileno; ésteres alquílicos de polioxietilensorbitano; polioxipropilenglicoles de polioxietileno; y monoestearatos de polietilenglicol. Cuando estos tensioactivos se usan como emulsionante, el contenido del componente insoluble en tolueno tiende a reducirse adicionalmente en comparación con el caso en el que se usa un poli(alcohol vinílico) como emulsionante.

El líquido mixto de monómeros puede contener además los monómeros descritos anteriormente que constituyen el caucho acrílico (excluyendo monómeros gaseosos tales como etileno) además de acrilato de etilo y acrilato de n-butilo, si es necesario.

Puede añadirse además a la suspensión un agente de ajuste del pH. El agente de ajuste del pH puede ser, por ejemplo, una sal de metal alcalino tal como acetato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, fosfato de sodio o citrato de sodio, y preferiblemente es acetato de sodio. La cantidad del agente de ajuste del pH añadida, por ejemplo, puede ser de 0,1 partes en masa o más, y puede ser de 5 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros que constituyen el caucho acrílico.

El iniciador de polimerización puede ser, por ejemplo, un compuesto azoico tal como azobisisobutironitrilo, un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de benzoílo, o un peróxido inorgánico tal como persulfato de sodio o persulfato de amonio, y es preferiblemente hidroperóxido de terc-butilo. La cantidad del iniciador de polimerización añadida, por ejemplo, puede ser de 0,01 partes en masa o más, y puede ser de 2 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros que constituyen el caucho acrílico.

El contenido del componente insoluble en tolueno en el caucho acrílico obtenido tal como se describió anteriormente es del 5 % en masa o menos basado en la cantidad total del caucho acrílico desde el punto de vista de mejorar la resistencia a la fatiga por flexión del producto reticulado, y es preferiblemente del 4,5 % en masa o menos, más preferiblemente del 4 % en masa o menos, incluso más preferiblemente del 3,5 % en masa o menos, y de manera particularmente preferible del 3 % en masa o menos, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente la resistencia a la fatiga por flexión del producto reticulado. El contenido del componente insoluble en tolueno en el caucho acrílico es preferiblemente del 0,1 % en masa o más, más preferiblemente del 0,5 % en masa o más, incluso más preferiblemente del 1 % en masa o más, y de manera particularmente preferible del 1,5 % en masa o más, basado en la cantidad total del caucho acrílico, desde el punto de vista de mejorar la capacidad de moldeo del producto reticulado.

El contenido del componente insoluble en tolueno en el caucho acrílico se mide de la siguiente forma:

Se pesa con precisión 1 g del caucho acrílico y se disuelve en 100 ml de tolueno a una temperatura de 25 ºC durante 48 horas, y luego se transfiere la disolución a un tubo centrífugo que tiene un volumen de 250 ml cuyo peso (X (g)) se ha medido con antelación. Posteriormente, usando un rotor en ángulo que tiene un radio centrífugo máximo de 13,8 cm, se centrifuga la disolución en condiciones de una temperatura de 10 ºC, 8500 rpm y 60 minutos, y luego se retira el material no precipitado por decantación. El precipitado en el tubo de centrífuga se seca en un secador a vacío a una temperatura de 70 ºC durante 24 horas, y se mide la masa del tubo de centrífuga seco (denominado Y(g)). El componente insoluble en tolueno se calcula a partir de X e Y medidos mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Componente insoluble en tolueno (\% en masa)} = (Y - X) \times 100$$

Tal como se describió anteriormente, el componente insoluble en tolueno en el caucho acrílico puede ajustarse mediante el orden de mezclado cuando el líquido mixto de monómeros y la disolución acuosa del emulsionante se mezclan para preparar la suspensión. El componente insoluble en tolueno en el caucho acrílico también puede ajustarse mediante la razón en masa del contenido de acrilato de etilo con respecto al contenido de acrilato de n-butilo en las unidades monoméricas contenidas en el caucho acrílico. A medida que la razón en masa es mayor, el componente insoluble en tolueno en el caucho acrílico tiende a ser menor.

La viscosidad de Mooney del caucho acrílico, por ejemplo, puede ser de 10 o más, de 20 o más, o de 30 o más, y es de 50 o menos. La viscosidad de Mooney del caucho acrílico es un valor medido según el método especificado en la norma JIS K6300, y específicamente, se refiere a un valor medido a 100 ºC después de precalentar durante 1 minuto y después de 4 minutos del inicio de la rotación usando un rotor de tipo L.

El caucho acrílico descrito anteriormente se usa como una composición de caucho en combinación con otros componentes según sea necesario. Es decir, otra realización de la presente invención es una composición de caucho que contiene el caucho acrílico descrito anteriormente (y otros componentes usados según sea necesario). El contenido del caucho acrílico, por ejemplo, puede ser del 50 % en masa o más, del 55 % en masa o más, o del 60 % en masa o más, y puede ser del 90 % en masa o menos, basado en la cantidad total de la composición de caucho.

Otros componentes que pueden estar contenidos en la composición de caucho incluyen, por ejemplo, una carga, un lubricante, un agente antienvejecimiento, un tensioactivo, un agente de reticulación y un acelerador de la reticulación.

Los ejemplos de la carga incluyen un negro de carbono, una sílice, un talco y carbonato de calcio. El contenido de la carga, por ejemplo, puede ser de 30 partes en masa o más, y puede ser de 100 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico.

Los ejemplos del lubricante incluyen una parafina líquida, ácido esteárico, una estearilamina, un ácido graso de cinc, un éster de ácido graso y una organosilicona. El contenido del lubricante, por ejemplo, puede ser de 0,1 partes en masa o más, y puede ser de 10 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico.

Los ejemplos del agente antienvejecimiento incluyen un compuesto de amina aromática y un compuesto de fenol. El contenido del agente antienvejecimiento, por ejemplo, puede ser de 0,1 partes en masa o más, y puede ser de 10 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico.

Los ejemplos del tensioactivo incluyen una sal de éster de alquilsulfato. El contenido del tensioactivo, por ejemplo, puede ser de 0,1 partes en masa o más, y puede ser de 10 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico.

Los ejemplos del agente de reticulación incluyen un compuesto de imidazol y un compuesto de diamina. El contenido del agente de reticulación, por ejemplo, puede ser de 0,1 partes en masa o más, y puede ser de 10 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico.

El acelerador de la reticulación se usa preferiblemente cuando la composición de caucho contiene un agente de reticulación. Los ejemplos del acelerador de reticulación incluyen un compuesto de trimetiltiourea, un compuesto de fenotiazina y un compuesto de guanidina. El contenido del acelerador de reticulación, por ejemplo, puede ser de 0,1 partes en masa o más, y puede ser de 10 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico.

La composición de caucho se usa adecuadamente en un estado reticulado (como un producto reticulado). Es decir, otra realización de la presente invención es un producto reticulado de la composición de caucho anterior. El producto reticulado se obtiene reticulando la composición de caucho. En el producto reticulado, la reticulación entre los cauchos acrílicos se forma mediante sitios de reticulación (puntos de reticulación) del monómero de reticulación contenido como unidades monoméricas en el caucho acrílico. En el caso en el que la composición de caucho contiene un agente de reticulación, la reticulación entre los cauchos acrílicos se forma adicionalmente por el agente de reticulación.

El método de reticulación de la composición de caucho puede ser un método conocido, y puede contener, por ejemplo, una primera etapa de reticulación de calentamiento y presurización de la composición de caucho, y una segunda etapa de reticulación de calentamiento adicional de la composición de caucho después de la primera etapa de reticulación.

En la primera etapa de reticulación, la temperatura de calentamiento, por ejemplo, puede ser de 150 ºC o más, y puede ser de 220 ºC o menos. La presión de la presurización, por ejemplo, puede ser de 0,4 MPa o más, y puede ser de 20 MPa o menos. El tiempo de calentamiento y presurización, por ejemplo, puede ser de 5 minutos o más, y puede ser de 2 horas o menos.

En la segunda etapa de reticulación, la temperatura de calentamiento, por ejemplo, puede ser de 150 ºC o más, y puede ser de 220 ºC o menos. El tiempo de calentamiento, por ejemplo, puede ser de 30 minutos o más y puede ser de 24 horas o menos.

El producto reticulado de la composición de caucho se usa de manera adecuada como manguera de caucho o un elemento de sello tal como una junta de estanqueidad, una empaquetadura, y se usa de manera particularmente adecuada como manguera de caucho. Es decir, otra realización de la presente invención es una manguera de caucho o un elemento de sello que contiene el producto reticulado, y es preferiblemente una manguera de caucho que contiene el producto reticulado. La manguera de caucho y el elemento de sello pueden consistir únicamente en el producto reticulado de la composición de caucho, o pueden contener el producto reticulado y otro elemento.

Los ejemplos de la manguera de caucho incluyen una manguera de enfriador de aceite de transmisión, una manguera de enfriador de aceite de motor, una manguera de conducto de aire, una manguera de interenfriador de turbo, una manguera de aire caliente, una manguera de radiador, una manguera de dirección asistida, una manguera de sistema de combustible y una manguera de sistema de drenaje para automóviles, máquinas de construcción, equipo hidráulico.

Los ejemplos del elemento de sello incluyen una junta de estanqueidad de cubierta de culata de motor, una junta de estanqueidad de cárter de aceite, un sello de aceite, una empaquetadura de sello de labio, una junta tórica, una junta de estanqueidad de sello de transmisión, un cigüeñal, una junta de estanqueidad de sello de árbol de levas, un vástago de válvula, un sello de cubierta de correa de sello de dirección asistida, un material protector para una junta de velocidad constante, un material protector de piñón y cremallera.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en más detalle con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

<Ejemplos 1 a 5> (los ejemplos 3 y 4 son ejemplos de referencia)

Se cargó un reactor resistente a la presión que tenía un volumen interno de 40 litros con 11 kg de un líquido mixto de monómeros que contenía los monómeros mostrados en la tabla 1 (excluyendo etileno), 17 kg de un 4 % en masa de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico), y 22 g de acetado de sodio, y estos se mezclaron completamente con antelación con un agitador para preparar suspensiones uniformes. Entonces, después de reemplazar la porción superior del reactor con nitrógeno, se inyectó etileno en la porción superior del reactor en 3 MPa (excluyendo el ejemplo 5). Después de continuar con la agitación y mantener la temperatura en el reactor a 55 ºC, se añadieron 2 litros de una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo (el 0,25 % en masa) para iniciar la polimerización. La temperatura dentro del reactor se mantuvo a 55 ºC, y la reacción terminó después de 6 horas. Al copolímero obtenido, se le añadieron 7 litros de una disolución acuosa de borato de sodio (el 3,5 % en masa) para solidificar el copolímero. El copolímero solidificado se lavó con agua, después de lo cual se realizaron deshidratación y secado para obtener un caucho acrílico.

<Ejemplos comparativos 1 y 2>

Se cargó un reactor resistente a la presión que tenía un volumen interno de 40 litros con 17 kg de un 4 % en masa de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico), y 22 g de acetado de sodio, y estos se mezclaron completamente con antelación con un agitador para preparar suspensiones uniformes. Entonces, después de reemplazar la porción superior del reactor con nitrógeno, se inyectó etileno en la porción superior del reactor en 3 MPa. Después de continuar con la agitación y mantener la temperatura en el reactor a 55 ºC, se añadieron 11 kg de un líquido mixto de monómeros que contenía los monómeros mostrados en la tabla 1 (excluyendo etileno), y se añadieron 2 litros de una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo (el 0,25 % en masa) durante 6 horas para iniciar la polimerización. La temperatura dentro del reactor se mantuvo a 55 ºC, y la reacción terminó después de 6 horas. Al copolímero obtenido, se le añadieron 7 litros de una disolución acuosa de borato de sodio (el 3,5 % en masa) para solidificar el copolímero. El copolímero solidificado se lavó con agua, después de lo cual se realizaron deshidratación y secado para obtener un caucho acrílico.

<Ejemplo comparativo 3>

Se cargó un reactor resistente a la presión que tenía un volumen interno de 40 litros con 1 kg de un líquido mixto de monómeros que contenía los monómeros mostrados en la tabla 1 (excluyendo etileno), 17 kg de un 4 % en masa de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico), y 22 g de acetado de sodio, y estos se mezclaron completamente con antelación con un agitador para preparar suspensiones uniformes. Entonces, después de reemplazar la porción superior del reactor con nitrógeno, se inyectó etileno en la porción superior del reactor en 3 MPa. Después de continuar con la agitación y mantener la temperatura en el reactor a 55 ºC, se añadieron 10 kg de un líquido mixto de monómeros que contenía los monómeros mostrados en la tabla 1 (excluyendo etileno), y 2 litros de una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo (0,25 % en masa) durante 6 horas para iniciar la polimerización. La temperatura dentro del reactor se mantuvo a 55 ºC, y la reacción terminó después de 6 horas. Al copolímero obtenido, se le añadieron 7 litros de una disolución acuosa de borato de sodio (el 3,5 % en masa) para solidificar el copolímero. El copolímero solidificado se lavó con agua, después de lo cual se realizaron deshidratación y secado para obtener un caucho acrílico.

En la tabla 1 se muestra la composición de las unidades monoméricas contenidas en los cauchos acrílicos obtenidos. Los contenidos de las unidades monoméricas se midieron mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Además, se midieron el contenido del componente insoluble en tolueno en el caucho acrílico obtenido y la viscosidad

de Mooney ML (1+4) 100 ºC del caucho acrílico. Los resultados se muestran en la tabla 1.

El componente insoluble en tolueno se midió mediante el siguiente método. En primer lugar, se pesó con precisión 1 g del caucho acrílico y se disolvió en 100 ml de tolueno a una temperatura de 25 ºC durante 48 horas, y luego se transfirió la disolución a un tubo centrífugo que tenía un volumen de 250 ml cuyo peso (X (g)) se ha medido con antelación. Posteriormente, usando un rotor en ángulo que tenía un radio centrífugo máximo de 13,8 cm, se centrifugó la disolución en condiciones de una temperatura de 10 ºC, 8500 rpm, y 60 minutos, y luego se retiró el material no precipitado mediante decantación. El precipitado en el tubo de centrífuga se secó en un secador a vacío a una temperatura de 70 ºC durante 24 horas, y se midió la masa del tubo de centrífuga seco (denominado Y (g)). El componente insoluble en tolueno se calculó a partir de X e Y medidos mediante la siguiente fórmula:

Componente insoluble en tolueno (% en masa) = (Y – X) x 100

La viscosidad de Mooney ML (1+4) 100 ºC se midió según el método especificado en la norma JIS K6300.

Posteriormente, se amasaron 100 partes en masa de cada caucho acrílico obtenido, 45 partes en masa de carga (negro de carbono (Seast SO fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.)), 1 parte en masa de lubricante a (parafina líquida (Hycol K-230 fabricado por Kaneda Co., Ltd.)), 1 parte en masa de lubricante b (cera de parafina (cera de parafina 135F fabricada por Nippon Seiro Co., Ltd.), 1 parte en masa de lubricante c (ácido esteárico fabricado por NOF Corporation), 0,3 partes en masa de lubricante d (estearilamina (Farnmin 80 fabricada por Kao Corporation)), 0,5 partes en masa de agente antienvejecimiento a (4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina (Naugard #445, fabricado por Addivant), 1 parte en masa de agente antienvejecimiento b (N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina (Nocrac 810-NA fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)), 0,5 partes en masa de agente de liberación (compuesto de éster de ácido fosfórico (Moldwiz INT-21G fabricado por Tomoe Engineering Co., Ltd.)), 0,7 partes en masa de agente de reticulación (carbamato de hexametilendiamina (Diak #1 fabricado por DuPont)), y 1,5 partes en masa de acelerador de reticulación (XLA-60 fabricado por Lanxess) con un rodillo abierto de 8 pulgadas para obtener una composición de caucho.

La composición de caucho obtenida se dispensó en una lámina que tenía un grosor de 2,4 mm, y luego se calentó y se presurizó a 170 ºC y 10 MPa durante 20 minutos usando una prensa vulcanizadora. Posteriormente, se llevó a cabo el calentamiento en un horno de engranajes a 170 ºC durante 4 horas para obtener un producto reticulado de la composición de caucho.

(Evaluación de resistencia a la tracción de producto reticulado)

Se midió la resistencia a la tracción del producto reticulado según la norma JIS K6251:2010.

(Evaluación de la resistencia a la fatiga por flexión del producto reticulado)

Según la norma JIS K6260:2010, se midió el número de veces de doblado hasta que se generó una grieta de 0,5 mm en el producto reticulado en cada uno de los entornos de 23 ºC y 100 ºC. El número de veces de doblado fue un valor promedio de los resultados obtenidos realizando la misma medición en cinco muestras. Cuanto mayor sea el número de veces de doblado, mejor será la resistencia a la fatiga por flexión.

(Evaluación de la resistencia al frío de producto reticulado)

Se midió la T100 del producto reticulado según la norma JIS K6261:2006. T100 significa la temperatura a la que el módulo específico del producto reticulado a 23 ºC es 100 veces mayor que a 23 ºC. Cuanto menor sea T100, mejor es la resistencia al frío.

(Evaluación de la capacidad de moldeo)

La composición de caucho obtenida se moldeó para dar una forma tubular (radio interior: 9 mm, radio exterior: 14 mm) usando una prensa extrusora de un solo husillo de caucho (radio del husillo: 50 mm) en condiciones de velocidad de rotación del husillo: 20 rpm, temperatura del cabezal: 110 ºC, temperatura del cilindro: 90 ºC y temperatura de la tolva: 70 ºC. Con respecto al tubo obtenido, se midieron el peso W (g), la longitud L (cm) en la dirección de extrusión y la densidad ρ (g/cm^3) y se calculó el hinchamiento de la boquilla DS (%) mediante la siguiente fórmula:

$$DS = (W / L\rho S_0 - 1) \times 100$$

en la que S_0 es el área de la boquilla (cm^2). Cuanto menor sea el hinchamiento de la boquilla, más excelente es la capacidad de moldeo.

En la tabla 1 se muestran cada uno de los resultados de evaluación.

[Tabla 1]

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comp. 1	Ejemplo comp. 2	Ejemplo comp. 3
Composición de monómeros del caucho acrílico (% en masa)		Acrilato de etilo	77,5	72,2	69,0	68,3	76,7	77,5	66,1	60,9
		Acrilato de n-butilo	19,1	24,3	28,5	8,4	19,4	19,1	8,6	35,8
		Éter vinílico	1,5	1,5	1,5	1,5	-	1,5	1,5	1,5
		Maleato de monobutilo	1,9	1,9	1,9	1,6	1,9	1,9	1,8	1,8
Razón en masa de acrilato de etilo/acrilato de n-butilo			4,1	3,0	2,4	10,5	4,1	4,1	10,2	1,7
Contenido de componente insoluble en tolueno (% en masa)			2,7	4,2	4,4	0,7	2,3	43	28	6,6
Viscosidad de Mooney			46	47	46	45	45	44	46	46
Resistencia a la tracción (MPa)			12,4	11,5	11,3	12,7	11,6	11,6	11,6	10,4
Resistencia a la fatiga por flexión	Número de veces de doblado (x 10^4 veces)	23 °C	129,1	106,2	105,7	142,9	116,3	21	29	97,3
		100 °C	73,3	52,8	52,1	80,4	68,3	3,5	4,3	49,3
Resistencia al frío	T100 (°C)		-25	-27	-28	-23	-24	-25	-23	-20
Capacidad de moldeo	DS (%)		1,7	1,8	1,7	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9

REIVINDICACIONES

1. Caucho acrílico que comprende acrilato de etilo y acrilato de n-butilo como unidades monoméricas y que comprende un componente insoluble en tolueno,

en el que la razón en masa del contenido del acrilato de etilo con respecto al contenido del acrilato de n-butilo es de 2,5 o más y de 8 o menos,

en el que la viscosidad de Mooney del caucho acrílico, medida usando el método descrito en la descripción, es de 50 o menos, y

en el que el contenido del componente insoluble en tolueno es del 5 % en masa o menos basado en la cantidad total del caucho acrílico, en el que dicho contenido del componente insoluble en tolueno se mide usando el método descrito en la descripción.

2. Caucho acrílico según la reivindicación 1, que no comprende metacrilato como unidades monoméricas.

3. Caucho acrílico según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además etileno como unidades monoméricas.

4. Caucho acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un monómero de reticulación que tiene un grupo carboxilo como unidad monomérica.

5. Caucho acrílico según la reivindicación 1, que comprende, como unidades monoméricas, sólo el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, etileno, y un monómero de reticulación que tiene un grupo carboxilo.

6. Caucho acrílico según la reivindicación 5, en el que el contenido del acrilato de etilo es del 70 al 90 % en masa basado en la cantidad total de las unidades monoméricas.

7. Caucho acrílico según la reivindicación 5 ó 6, en el que el contenido del acrilato de n-butilo es del 10 al 30 % en masa basado en la cantidad total de las unidades monoméricas.

8. Caucho acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el contenido del etileno es del 0,5 al 5 % en masa basado en la cantidad total de las unidades monoméricas.

9. Caucho acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que el contenido del monómero de reticulación es del 0,5 al 5 % en masa basado en la cantidad total de las unidades monoméricas.

10. Composición de caucho que comprende el caucho acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Producto reticulado de la composición de caucho según la reivindicación 10.

12. Manguera de caucho que comprende el producto reticulado según la reivindicación 11.