

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 843**

51 Int. Cl.:

C08F 6/22 (2006.01)

C08F 20/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2020 PCT/JP2020/034098**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2021 WO21049524**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2020 E 20862645 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2025 EP 4029883**

54 Título: **Método para la producción de caucho acrílico**

30 Prioridad:

12.09.2019 JP 2019165958

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

25.04.2025

73 Titular/es:

**OSAKA SODA CO., LTD. (100.00%)
12-18, Awaza 1-chome, Nishi-ku
Osaka-shi, Osaka 550-0011, JP**

72 Inventor/es:

**MOROOKA, YOSHIHIRO;
YANO, TOMOYUKI;
ASAI, HISASHI;
NAITOU, MASATSUGU;
MATSUO, TAKASHI y
KITAGAWA, MOTOKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 014 843 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

Método para la producción de caucho acrílico

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar caucho acrílico, y más específicamente a un método para fabricar caucho acrílico con una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

Antecedentes

El caucho acrílico es un polímero que contiene un acrilato como componente principal y generalmente se lo conoce como caucho con excelente resistencia al calor, resistencia al aceite y resistencia al ozono, y se usa ampliamente en la industria automotriz.

10 Dicho caucho acrílico se obtiene habitualmente a través de un procedimiento en donde una mezcla de monómeros para constituir el caucho acrílico se somete a polimerización en emulsión para obtener una solución de polimerización en emulsión, se añade un coagulante a la solución de polimerización en emulsión para obtener una miga hidratada, y la miga hidratada se seca para obtener caucho acrílico.

15 En los métodos para fabricar caucho acrílico, se han estudiado las condiciones de fabricación para cada etapa, y en el Documento de Patente 1 se revela que ajustar el contenido de calcio residual y el pH de un polímero permite que el producto de caucho acrílico reticulado resultante tenga una propiedad física excelente.

Documento de la técnica anterior

Documento de Patente

Documento de Patente 1: WO 2018/147142

Sumario de la invención**Problemas que se quieren resolver con la invención**

25 Sin embargo, como resultado del examen realizado por los presentes autores, se ha confirmado que la estabilidad durante el almacenamiento del caucho acrílico resultante depende del método de fabricación del caucho acrílico. La presente invención se ha realizado en vista de dichas circunstancias, y un objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar caucho acrílico con una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

Medios para solucionar el problema

30 Como resultado de estudios intensivos para lograr el objeto descrito anteriormente, los presentes autores han descubierto que se puede fabricar caucho acrílico con una excelente estabilidad durante el almacenamiento con el método para fabricar caucho acrílico descrito a continuación, y han completado la presente invención. El método incluye una etapa de polimerización en emulsión para someter un monómero a polimerización en emulsión para obtener una solución de polimerización en emulsión, una etapa de coagulación para coagular la solución de polimerización en emulsión con un coagulante para obtener una miga hidratada, y una etapa de secado para secar la miga hidratada, y después de la etapa de polimerización en emulsión, incluye una etapa de base para añadir una base, y en el momento de usar, antes de la etapa de base, un compuesto de éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico, la cantidad de la base que se va a usar se ajusta para obtener caucho acrílico con una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

Los aspectos de la presente invención son los siguientes.

Punto 1. Un método para fabricar caucho acrílico que incluye:

40 una etapa de polimerización en emulsión que consiste en someter un monómero a una polimerización en emulsión para obtener una solución de polimerización en emulsión;

una etapa de coagulación que consiste en coagular la solución de polimerización en emulsión con un coagulante para obtener una miga hidratada;

una etapa de secado para secar la miga hidratada; y

una etapa de base de adición de una base después de la etapa de polimerización en emulsión;

45 en donde se usa un compuesto éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico antes de la etapa de base, y

se satisface una relación de $0.15 \leq (X/Y)/Z \leq 2.5$; en donde X representa una cantidad de la base usada en la etapa

de base por parte en masa en base a 100 partes en masa del compuesto éster, Y representa un peso molecular de la base usada en la etapa de base, y Z representa una valencia de la base usada en la etapa de base.

Punto 2. El método según el punto 1, en donde el compuesto éster es un compuesto éster de fosfato y/o un compuesto éster de sulfato.

5 Punto 3. Un método para fabricar una composición que contiene caucho acrílico, incluyendo el método una etapa de mezcla de un agente de reticulación en el caucho acrílico obtenido con el método según la etapa 1 o 2.

Punto 4. Un método para fabricar un producto de caucho acrílico reticulado, incluyendo el método una etapa de reticulación de una composición de caucho acrílico obtenida con el método según la etapa 3.

Ventajas de la invención

10 La presente invención es un método para fabricar caucho acrílico con una excelente estabilidad durante el almacenamiento. El caucho acrílico obtenido con el método de fabricación de la presente invención tiene una excelente estabilidad durante el almacenamiento y, por lo tanto, la procesabilidad del caucho acrílico no se deteriora en extremo incluso si el caucho acrílico se almacena durante un largo período de tiempo y se puede evitar la prevulcanización (reticulación antes de la etapa de reticulación).

15 Realizaciones de la invención

El caucho acrílico fabricado con el método de fabricación de la presente invención es un polímero que contiene, como componente principal, una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato. En este caso, el término «componente principal» significa que la unidad constituyente derivada de un (met)acrilato supone un contenido del 50 % en masa o más. El término «(met)acrilato» significa «acrilato o metacrilato», y lo mismo se aplica a expresiones similares en la presente solicitud.

20 Los ejemplos de la unidad constituyente derivada de un (met)acrilato incluyen unidades constituyentes derivadas de un (met)acrilato de alquilo y unidades constituyentes derivadas de un (met)acrilato de alcoxilalquilo. La unidad constituyente derivada de un (met)acrilato es preferiblemente una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato de alcoxilalquilo que tiene un grupo alcoxilalquilo con 2 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente incluye una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo con 2 a 6 átomos de carbono y/o una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato de alcoxilalquilo que tiene un grupo alcoxilalquilo con 2 a 6 átomos de carbono, y, en particular, preferiblemente incluye una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo con 2 a 4 átomos de carbono y/o una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato de alcoxilalquilo que tiene un grupo alcoxilalquilo con 2 a 4 átomos de carbono. La unidad constituyente derivada de un (met)acrilato puede ser una unidad constituyente derivada de un solo (met)acrilato o de dos o más (met)acrilatos.

35 Los ejemplos específicos del (met)acrilato de alquilo incluyen (met)acrilatos tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y (met)acrilato de ciclohexilo, siendo preferibles el (met)acrilato de etilo y el (met)acrilato de n-butilo.

40 Los ejemplos específicos del (met)acrilato de alcoxilalquilo incluyen (met)acrilatos tales como (met)acrilato de metoximetilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-propoxietilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-metoxipropilo, (met)acrilato de 2-etoxipropilo, (met)acrilato de 3-metoxipropilo, (met)acrilato de 3-etoxipropilo, (met)acrilato de 4-metoxibutilo y (met)acrilato de 4-etoxibutilo, siendo preferible el (met)acrilato de metoxietilo.

45 El caucho acrílico de la presente invención contiene más preferiblemente la unidad constituyente derivada de un (met)acrilato en un contenido del 50 % en masa o más y, en particular, preferiblemente un 60 % en masa o más en base a todas las unidades constituyentes en el caucho acrílico. El límite superior del contenido es preferiblemente un 99.5 % en masa o menos, más preferiblemente un 99 % en masa o menos, y, en particular, preferiblemente un 98.5 % en masa o menos.

50 El caucho acrílico de la presente invención contiene una unidad constituyente derivada de un monómero insaturado que tiene un grupo de reticulación. Los ejemplos de la unidad constituyente derivada de un monómero insaturado que tiene un grupo de reticulación incluyen unidades constituyentes derivadas de un monómero insaturado que tiene un grupo halógeno (tal como un grupo cloro), unidades constituyentes derivadas de un monómero insaturado que tiene un grupo carboxilo y unidades constituyentes derivadas de un monómero insaturado que tiene un grupo epoxi, y las unidades constituyentes derivadas de un monómero insaturado que incluyen un monómero insaturado que tiene un grupo halógeno (en particular, un grupo cloro) o un grupo carboxilo son particularmente preferibles.

55 Los ejemplos del monómero insaturado que tiene un grupo halógeno incluyen monocloroacetato de vinilo y

cloroacetato de alilo, siendo preferible el monocloroacetato de vinilo.

Los ejemplos del monómero insaturado que tiene un grupo carboxi incluyen ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido 2-pentenoico y ácido cinámico, ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, anhídridos carboxílicos tales como anhídrido maleico y anhídrido citracónico, ésteres de alquilo monocatenario de ácido butenodioico tales como fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de mono-n-butilo, maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de mono-2-etilhexilo y maleato de mono-n-butilo, ésteres de alquilo monocíclicos de ácido butenodioico tales como fumarato de monociclopentilo, fumarato de monociclohexilo, maleato de monociclopentilo y maleato de monociclohexilo, y monoésteres de ácido itacónico tales como itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de mono-n-butilo e itaconato de monociclohexilo. Entre estos monómeros insaturados, se mencionan, en particular, a modo de ejemplo, los monoésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, como fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo, fumarato de monobutilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo e itaconato de monobutilo.

Los ejemplos del monómero insaturado que tiene un grupo epoxi incluyen (met)acrilato de glicidilo y (met)alil glicidil éter.

El contenido de la unidad constituyente derivada de un monómero insaturado que tiene un grupo de reticulación en el caucho acrílico es preferiblemente el 0.1 % en masa o más, más preferiblemente el 0.3 % en masa o más, y, en particular, preferiblemente el 0.5 % en masa o más, y preferiblemente el 10 % en masa o menos, más preferiblemente el 5 % en masa o menos, y, en particular, preferiblemente el 2.5 % en masa o menos en base a todas las unidades constituyentes en el caucho acrílico. El contenido de la unidad constituyente derivada de un monómero insaturado que tiene un grupo de reticulación está preferiblemente en el intervalo descrito anteriormente desde los puntos de vista de propiedades físicas tales como fuerza y deformación permanente por compresión y procesabilidad.

El caucho acrílico de la presente invención puede contener, además de la unidad constituyente descrita anteriormente, una unidad constituyente derivada de otro monómero copolimerizable con la unidad constituyente descrita anteriormente. Ejemplos de otra unidad constituyente incluyen unidades constituyentes derivadas de un nitrilo etilénicamente insaturado, unidades constituyentes derivadas de un a base de (met)acrilamida, unidades constituyentes derivadas de un monómero a base de vinilo aromático, unidades constituyentes derivadas de un monómero a base de dieno conjugado, unidades constituyentes derivadas de un dieno no conjugado y unidades constituyentes derivadas de otra olefina.

Los ejemplos de nitrilo etilénicamente insaturado incluyen compuestos de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -metoxiacrilonitrilo y cianuro de vinilideno.

Los ejemplos del monómero a base de (met)acrilamida incluyen compuestos de acrilamida, metacrilamida, diacetona acrilamida, diacetona metacrilamida, N-butoximetilacrilamida, N-butoximetilmetacrilamida, N-butoxiethylacrilamida, N-butoxiethylmetacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, N-propioximetilacrilamida, N-propioximetilmetacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N, N-dimetilmetacrilamida, N, N-dietilacrilamida, N, N-dietilmetacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, etacrilamida, crotonamida, amida de ácido cinámico, diamida de ácido maleico, diamida itacónica, metilmaleinamida, metilitaconamida, maleinimida e itaconimida.

Los ejemplos del monómero aromático a base de vinilo incluyen compuestos de estireno, α -metilestireno, o-metilestireno, p-metilestireno, o-etilestireno, p-etilestireno, α -fluoroestireno, p-trifluorometilestireno, p-metoxiestireno, p-aminoestireno, p-dimetilaminoestireno, p-acetoxiestireno, ácido estirenosulfónico y sales de este, α -vinilnaftaleno, ácido 1-vinilnaftaleno-4-sulfónico y sales de este, 2-vinilfluoreno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, divinilbenceno, diisopropenilbenceno y cloruro de vinilbencilo.

Los ejemplos del monómero a base de dieno conjugado incluyen compuestos de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 1,2-dicloro-1,3-butadieno, 2,3-dicloro-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-neopentil-1,3-butadieno, 2-bromo-1,3-butadieno, 2-ciano-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, cloropreno y piperileno.

Los ejemplos de la unidad constituyente derivada de un dieno no conjugado incluyen unidades constituyentes derivadas de un compuesto de un dieno no conjugado tal como 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, etiliden-norborneno, norbornadieno o dicitopentadieno.

Los ejemplos de otro monómero a base de olefina incluyen ésteres tales como acrilato de dicitopentadienilo, metacrilato de dicitopentadienilo, acrilato de dicitopentadienilo y etilo y metacrilato de dicitopentadienilo y etilo, y compuestos de etileno, propileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, 1,2-dicloroetileno, acetato de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, 1,2-difluoroetileno, bromuro de vinilo, bromuro de vinilideno, 1,2-dibromoetileno, etil vinil éter y butil vinil éter.

En un caso donde el caucho acrílico de la presente invención contiene una unidad constituyente derivada de otro monómero copolimerizable descrito anteriormente, el contenido del monómero en todas las unidades constituyentes es preferiblemente del 0 % al 45 % en masa, o del 0 % al 20 % en masa.

El método para fabricar caucho acrílico de la presente invención incluye una etapa de polimerización en emulsión que

consiste en someter un monómero a polimerización en emulsión para obtener una solución de polimerización en emulsión, una etapa de coagulación que consiste en coagular la solución de polimerización en emulsión con un coagulante para obtener una miga hidratada, una etapa de secado que consiste en secar la miga hidratada y una etapa de base que consiste en añadir una base después de la etapa de polimerización en emulsión y, antes de la etapa de base, se usa (se añade) un compuesto de éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico.

Se describirá la etapa de someter un monómero a polimerización en emulsión para obtener una solución de polimerización en emulsión. En adelante, la etapa también se puede denominar etapa de polimerización en emulsión.

La etapa de polimerización en emulsión es una etapa en donde se somete un monómero para constituir caucho acrílico a una polimerización en emulsión para obtener una solución de polimerización en emulsión.

En la etapa de polimerización en emulsión se debe usar un método ordinario y se pueden usar agentes convencionalmente conocidos que se usan generalmente, tales como un emulsionante, un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena y un terminador de polimerización.

El emulsionante no está particularmente limitado, y se puede usar un emulsionante usado generalmente en un método de polimerización en emulsión, como un emulsionante no iónico o un emulsionante aniónico. Los ejemplos del emulsionante no iónico incluyen polioxietileno alquil éteres, éteres de alcohol de polioxietileno, polioxietileno alquil fenil éteres, polioxietileno fenil éteres policíclicos, polioxialquileno alquil éteres, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno y ésteres de ácidos grasos de sorbitán y polioxietileno. Los ejemplos del emulsionante aniónico incluyen sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de sulfato de alquilo, sales de sulfato de polioxietileno alquil éter, fosfatos de polioxialquileno alquil éter y sales de estos, fosfatos de polioxialquileno alquil fenil éter y sales de estos, y sales de ácidos grasos como el lauril sulfato de sodio. Estos emulsionantes se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos de estos. Los ejemplos de sal incluyen metales alcalinos como sodio y potasio, amoníaco y aminas.

La cantidad de uso del emulsionante debe ser la cantidad que se usa generalmente en un método de polimerización en emulsión. Específicamente, la cantidad está en el intervalo del 0.01 % al 10 % en masa, preferiblemente del 0.03 % al 7 % en masa y, más preferiblemente, del 0.05 % al 5 % en masa con respecto a la cantidad de monómeros establecida para la preparación. En el caso de usar un tensioactivo reactivo como componente monomérico, no se requiere necesariamente el uso del emulsionante.

El iniciador de polimerización no está particularmente limitado y se puede usar un iniciador de polimerización generalmente usado en un método de polimerización en emulsión. Los ejemplos específicos del iniciador de polimerización incluyen iniciadores de polimerización inorgánicos tipificados por persulfatos tales como persulfato de potasio, persulfato de sodio y persulfato de amonio, iniciadores de polimerización a base de peróxido orgánico tales como 2,2-di(4,4-di-(t-butilperoxi)ciclohexil)propano, 1-di-(t-hexilperoxi)ciclohexano, 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano, 4,4-di-(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, 2,2-di(t-butilperoxi)butano, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-hexilo, di(2-t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peróxido de diisobutililo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de dilaurilo, peróxido de ácido disuccínico, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di(3-metilbenzoilo), peróxido de benzoil(3-metilbenzoilo), peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de t-hexilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo, peroxipivalato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-hexilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxilaurato de t-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo, monocarbonato de t-hexilperoxiisopropilo, monocarbonato de t-butilperoxiisopropilo, monocarbonato de t-butilperoxi-2-etilhexilo, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-hexilo, peroxibenzoato de t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, e iniciadores de polimerización azoicos, tales como hidroperóxido, azobisisobutironitrilo, 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis(propano-2-carboamidina), 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropanamida], 2,2'-azobis[2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano], 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-metilpropano) y 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propanamida]. Estos iniciadores de polimerización se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos de estos.

La cantidad de iniciador de polimerización que se usa debe ser la cantidad que se usa generalmente en un método de polimerización en emulsión. Específicamente, la cantidad está en el intervalo del 0.01 % al 5 % en masa, preferiblemente del 0.01 % al 4 % en masa y, más preferiblemente, del 0.02 % al 3 % en masa con respecto a la cantidad de monómeros establecida para la preparación.

Es más, se pueden usar peróxidos orgánicos y peróxidos inorgánicos como iniciadores de polimerización en combinación con un agente reductor como iniciadores de polimerización con base redox. El agente reductor usado en combinación no está particularmente limitado y los ejemplos del agente reductor incluyen compuestos que contienen un ion metálico en un estado reducido, como sulfato ferroso y naftenato cuproso, compuestos de metano como formaldehídosulfoxilato de sodio y metanosulfonato de sodio, compuestos de amina como dimetilaniлина, ácido

ascórbico y sales de este, y sales inorgánicas reductoras como sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso y tiosulfato. Estos agentes reductores se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos de estos. La cantidad de uso del agente reductor es preferiblemente de 0.0003 a 10.0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los monómeros establecidos para la preparación.

- 5 El agente de transferencia de cadena se puede usar según sea necesario. Ejemplos específicos del agente de transferencia de cadena incluyen alquimercaptanos tales como n-hexilmercaptano, n-octilmercaptano, t-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano y n-estearilmercaptano, compuestos xantógenos tales como 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 2,4-difenil-4-metil-2-penteno, disulfuro de dimetilxantógeno y disulfuro de diisopropilxantógeno, compuestos a base de tiuram tales como terpinoleno, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram y monosulfuro de tetrametiltiuram, compuestos a base de fenol tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y fenol estirenado, compuestos alílicos tales como alcohol alílico, compuestos de hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, dibromometano y tetrabromuro de carbono, éteres vinílicos como α -benciloxiestireno, α -benciloxiacrilonitrilo y α -benciloxiacrilamida, trifeniletano, pentafeniletano, acroleína, metacroleína, ácido tioglicólico, ácido tiomálico y 2-etilhexiltioglicolato. Estos agentes de transferencia de cadena se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos de estos. La cantidad del agente de transferencia de cadena no está particularmente limitada, pero el agente de transferencia de cadena se usa habitualmente en una cantidad de 0 a 5 partes en masa en base a 100 partes en masa del monómero cargado.

Entre los ejemplos de terminadores de polimerización se incluyen hidroxilamina, sulfato de hidroxilamina, dietilhidroxilamina, ácido hidroxilaminosulfónico y sales de metales alcalinos de estos, dimetilditiocarbamato de sodio y compuestos de quinona como la hidroquinona. La cantidad de uso del terminador de polimerización no está particularmente limitada y habitualmente es de 0 a 2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los monómeros totales.

Es más, se pueden usar materiales auxiliares de polimerización, como un agente de ajuste del tamaño de partícula, un agente quelante y un eliminador de oxígeno, según sea necesario.

- 25 La polimerización en emulsión se puede efectuar con un método discontinuo, un método semicontinuo o un método continuo. El tiempo de polimerización y la temperatura de polimerización no están particularmente limitados. El tiempo de polimerización y la temperatura de polimerización se pueden seleccionar apropiadamente según el tipo y los similares del iniciador de polimerización que se va a usar, y la temperatura de polimerización es generalmente de 10 °C a 100 °C, y el tiempo de polimerización es generalmente de 0.5 a 100 horas.

- 30 Se describirá la etapa de coagulación de la solución de polimerización en emulsión con un coagulante para obtener una miga hidratada. En adelante, la etapa también se puede denominar etapa de coagulación.

El coagulante usado en la etapa de coagulación no está particularmente limitado y es preferiblemente una sal metálica inorgánica, y los ejemplos específicos de la sal metálica incluyen sulfato de sodio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, cloruro de sodio y cloruro de calcio.

- 35 El método de coagulación con un coagulante no está particularmente limitado, y se puede usar un método general. Un ejemplo del método es un método en donde la solución de polimerización en emulsión se suministra a una solución acuosa que contiene un coagulante de forma continua o en lotes, y como resultado de esta operación, se obtiene una miga hidratada. En este momento, la temperatura de la solución acuosa que contiene un coagulante se ve afectada, por ejemplo, por el tipo y la cantidad de uso del monómero, y el poder de cizallamiento debido a la agitación y similares. Por lo tanto, la temperatura no se puede especificar de manera uniforme, sino que generalmente es de 50 °C o más, y preferiblemente en el intervalo de 60 °C a 100 °C.

El método de la presente invención puede incluir una etapa de lavado con agua de la miga hidratada resultante. En adelante, la etapa también se puede denominar etapa de lavado con agua. Un objeto de la etapa de lavado con agua es eliminar el coagulante contenido en la miga hidratada.

- 45 El método de la presente invención incluye una etapa de secado de la miga hidratada. En adelante, la etapa también se puede denominar etapa de secado.

La miga hidratada se seca eliminando la humedad de la miga hidratada, y, de esta manera, se puede obtener caucho acrílico. El método de secado no está particularmente limitado, y generalmente se usa un secador, como un secador instantáneo o un secador de fluido.

- 50 La temperatura de secado no está particularmente limitada y es preferiblemente de 50 °C a 250 °C, y más preferiblemente de 80 °C a 200 °C. El tiempo de secado depende de la temperatura de secado.

Antes de la etapa de secado, se puede efectuar una etapa de deshidratación usando una centrífuga o similar.

- 55 El método de fabricación de la presente invención incluye una etapa de base de adición de una base después de la etapa de polimerización en emulsión, y antes de la etapa de base, se usa un compuesto de éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico.

Entre los ejemplos de compuestos de éster distintos del monómero que constituyen el caucho acrílico se incluyen los compuestos de éster de fosfato y los compuestos de éster de sulfato. El compuesto de éster distinto del monómero que constituye el caucho acrílico no constituye el caucho acrílico y, por lo tanto, no tiene ningún grupo (met)acrilóilo.

Los ejemplos de compuestos de éster de fosfato incluyen fosfatos de éter de alquilo, fosfatos de alquilo y sales de estos.

5 Entre los ejemplos de fosfato de alquil éter y su sal se incluyen fosfatos de polioxialquileno alquil éter, como fosfatos de polioxialquileno 2-etilhexil éter, fosfatos de polioxialquileno estearil éter, fosfatos de polioxialquileno miristil éter, fosfatos de polioxialquileno lauril éter, fosfatos de polioxialquileno palmitil éter, fosfatos de polioxialquileno oleil éter y fosfatos de polioxialquileno tridecil éter. Entre los ejemplos de polioxialquileno se incluyen polioxietileno y polioxipropileno, y entre los ejemplos de la sal se incluyen metales alcalinos, como sodio y potasio, amoníaco y aminas.

10 El fosfato de alquilo y su sal son preferiblemente un fosfato de monoalquilo o un fosfato de dialquilo que tiene de 12 a 24 átomos de carbono y su sal, o un fosfato de monoalquilo o un fosfato de dialquilo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono y su sal. Los ejemplos específicos del fosfato de alquilo incluyen fosfato de estearilo, fosfato de miristilo, fosfato de laurilo y fosfato de palmitilo, y los ejemplos de la sal incluyen metales alcalinos tales como sodio y potasio, amoníaco y aminas.

15 Los ejemplos de compuestos de éster de sulfato incluyen sulfatos de alquil éter, sulfatos de alquilo y sales de estos.

Entre los ejemplos de sulfato de alquil éter y su sal se incluyen sulfatos de polioxialquileno estearil éter, sulfatos de polioxialquileno miristil éter, sulfatos de polioxialquileno lauril éter y sulfatos de polioxialquileno palmitil éter. Entre los ejemplos de polioxialquileno se incluyen polioxietileno y polioxipropileno, y entre los ejemplos de la sal se incluyen metales alcalinos como sodio y potasio, amoníaco y aminas.

20 El sulfato de alquilo y su sal son preferiblemente un sulfato de monoalquilo o un sulfato de dialquilo que tiene de 12 a 24 átomos de carbono y su sal, o un sulfato de monoalquilo o un sulfato de dialquilo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono y su sal. Los ejemplos específicos del sulfato de alquilo incluyen sulfato de estearilo, sulfato de miristilo, sulfato de laurilo y sulfato de palmitilo, y los ejemplos de la sal incluyen metales alcalinos tales como sodio y potasio, amoníaco y aminas.

25 El compuesto de éster distinto del monómero que constituye el caucho acrílico se debe usar antes de la etapa de base. Específicamente, el compuesto de éster se debe usar en la etapa de polimerización en emulsión, la etapa de coagulación o la etapa de lavado con agua, o el compuesto de éster se debe usar entre las etapas de la etapa de polimerización en emulsión, la etapa de coagulación y la etapa de lavado con agua.

30 En el método de fabricación de la presente invención, el compuesto de éster puede funcionar como un emulsionante en la etapa de polimerización en emulsión, un lubricante para mejorar la trabajabilidad después del secado, o similar, y el propósito de uso no está particularmente limitado. El compuesto de éster se usa de manera particularmente preferida como un emulsionante en la etapa de polimerización en emulsión.

35 Después de la etapa de polimerización en emulsión, en la etapa de base de adición de una base, se satisface una relación de $0.15 \leq (X/Y)/Z \leq 2.5$ en donde X representa la cantidad de la base usada en la etapa de base por parte en masa en base a 100 partes en masa del compuesto de éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico, Y representa el peso molecular de la base usada en la etapa de base, y Z representa la valencia de la base usada en la etapa de base.

40 Entre los ejemplos de la base usada en la etapa de base se incluyen compuestos de hidróxido como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, compuestos de carbonato como hidrogenocarbonato de sodio y carbonato de potasio, y compuestos de amina orgánica como amoníaco, compuestos de amonio inorgánico y trietilamina, siendo preferibles el hidrogenocarbonato de sodio y el hidróxido de sodio. La base se mezcla principalmente con el propósito de neutralizar el éster en donde se produce la hidrólisis en el proceso de fabricación de caucho acrílico en lugar de actuar directamente sobre el compuesto de éster.

45 En la presente invención, se satisface preferiblemente una relación de $0.15 \leq (X/Y)/Z \leq 2.5$; se satisface más preferiblemente $0.18 \leq (X/Y)/Z \leq 2.3$ y se satisface aún más preferiblemente $0.18 \leq (X/Y)/Z \leq 1.5$; en donde X representa la cantidad de la base usada en la etapa de base en partes en masa en base a 100 partes en masa del compuesto de éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico, Y representa el peso molecular de la base usada en la etapa de base y Z representa la valencia de la base usada en la etapa de base.

50 El momento de la etapa de base no está particularmente limitado siempre que la etapa de base se efectúe después de la etapa de polimerización en emulsión y después de que se use el compuesto de éster, y la etapa de base se efectúe preferiblemente antes de la etapa de secado o antes de la etapa de deshidratación seguido por la etapa de secado, y puede efectuarse después de la etapa de coagulación.

55 Desde el punto de vista de la procesabilidad, el caucho acrílico fabricado de esta manera para usarse en la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular en el intervalo tal que en una prueba de prevulcanización de Mooney especificada en JIS K 6300, la viscosidad Mooney (ML₁₊₄) a 100 °C es de 10 a 100, más preferiblemente de

15 a 90, y aún más preferiblemente de 20 a 80.

<Composición que contiene caucho acrílico>

La composición que contiene caucho acrílico de la presente invención contiene al menos el caucho acrílico y un agente de reticulación.

5 Como agente de reticulación, se pueden usar agentes de reticulación convencionalmente conocidos, tales como compuestos de amina polivalente, compuestos epoxídicos polivalentes, compuestos de isocianato polivalente, compuestos de aziridina, compuestos de azufre, sales metálicas de ácidos grasos superiores (jabones metálicos de ácidos grasos) y compuestos de tiol.

10 Entre los ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos superiores se incluyen las sales de metales alcalinos y las sales de metales alcalinotérreos de un ácido graso que tiene un grupo alquilo o un grupo alqueno con 8 a 18 átomos de carbono, como estearato de sodio, estearato de potasio, miristato de potasio, palmitato de sodio, estearato de calcio, estearato de magnesio, oleato de sodio, oleato de potasio y oleato de bario. Estas sales metálicas de ácidos grasos superiores se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos de estas.

15 Los ejemplos de compuestos de amina polivalente incluyen compuestos de amina polivalente alifáticos tales como hexametildiamina, carbamato de hexametildiamina y N, N'-dicinamideno-1,6-hexanodiamina, y compuestos de amina polivalente aromáticos tales como 4,4'-metilendianilina, m-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenil éter, 3,4'-diaminodifenil éter, 4,4'-(m-fenilendiisopropilideno)dianilina, 4,4'-(p-fenilendiisopropilideno)dianilina, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 4,4'-diaminobenzanilida, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 1,3,5-bencenotriamina, 1,3,5-bencenotriaminometilo y dihidrazida isoftálica.

20 Los ejemplos de compuestos epoxídicos polivalentes incluyen compuestos epoxídicos de la clase éter glicídico, tales como compuestos epoxídicos de tipo novolaca de fenol, compuestos epoxídicos de la clase novolaca de cresol, compuestos epoxídicos de la clase cresol, compuestos epoxídicos de la clase bisfenol A, compuestos epoxídicos de la clase bisfenol F, compuestos epoxídicos de la clase bisfenol A bromado, compuestos epoxídicos de tipo bisfenol F bromado y compuestos epoxídicos de tipo bisfenol A hidrogenado, y otros compuestos epoxídicos polivalentes tales como compuestos epoxídicos alicíclicos, compuestos epoxídicos de la clase éster glicídico, compuestos epoxídicos de la clase glicidil amina y compuestos epoxídicos de la clase isocianurato.

25 Los ejemplos de compuestos de isocianato polivalentes incluyen diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, triisocianato de 1,6,11-undecano y triisocianato de bicicloheptano.

30 Los ejemplos de compuestos de aziridina incluyen tris-2,4,6-(1-aziridinil)-1,3,5-triazina, óxido de tris[1-(2-metil)aziridinil]fosfina y hexa[1-(2-metil)aziridinil]trifosfotriazina.

Los ejemplos de compuestos de azufre incluyen azufre, 4,4'-ditiomorfolina, disulfuro de tetrametiltiuram y disulfuro de tetraetiltiuram.

35 Los ejemplos de compuestos de tiol incluyen 1,3,5-triazinditiol y sus derivados, y 1,3,5-triazinotrioles como 1,3,5-triazina-2,4,6-tritíol.

Estos agentes de reticulación se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos de estos. La cantidad del agente de reticulación es de 0.05 a 20 partes en masa, preferiblemente de 0.1 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico de la presente invención.

40 En la composición que contiene caucho acrílico de la presente invención, se puede mezclar cualquier otro aditivo habitualmente usado en la técnica, y los ejemplos del aditivo incluyen lubricantes, agentes antienviejecimiento, estabilizadores de luz, rellenos, agentes de refuerzo, plastificantes, agentes auxiliares de elaboración, pigmentos, colorantes, aceleradores de reticulación, agentes auxiliares de reticulación, retardadores de reticulación, agentes antiestáticos y agentes espumantes.

45 Los ejemplos de agentes antienviejecimiento incluyen aminas, fosfatos, quinolinas, cresoles, fenoles y sales metálicas de ditiocarbamato, y son preferibles las aminas como los derivados de difenilamina como 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina y los derivados de fenilendiamina.

50 Los ejemplos de aceleradores de reticulación incluyen compuestos de guanidina, compuestos de amina, compuestos de tiourea, compuestos de tiazol, compuestos de sulfenamida, compuestos de tiuram y sales de amonio cuaternario, y son preferibles los compuestos de guanidina y los compuestos de amina.

Asimismo, se puede mezclar caucho, una resina o similar como se mezcla habitualmente en el campo técnico. Entre los ejemplos del caucho usado en la presente invención se incluyen caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopreno, caucho natural, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno-isopreno, caucho de etileno-propileno-dieno y caucho de epiclorhidrina. Entre los ejemplos de la resina se

incluyen una resina de polimetilmetacrilato (PMMA), una resina de poliestireno (PS), una resina de poliuretano (PUR), una resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC), una resina de etileno / acetato de vinilo (EVA), una resina de estireno/acrilonitrilo (AS) y una resina de polietileno (PE).

5 La cantidad total de mezcla del caucho y la resina es de 50 partes en masa o menos, preferiblemente de 10 partes en masa o menos, y más preferiblemente de 1 parte en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del caucho acrílico de la presente invención.

El método para fabricar una composición que contiene caucho acrílico de la presente invención incluye una etapa de mezcla del agente de reticulación en el caucho acrílico obtenido con el método para fabricar caucho acrílico.

10 En el método de mezcla de la composición que contiene caucho acrílico de la presente invención, se puede usar cualquier medio usado convencionalmente en el campo del procesamiento de polímeros, y los ejemplos de los medios incluyen un rodillo abierto, un mezclador Banbury y varias amasadoras.

15 Como procedimiento de mezcla, se puede usar un procedimiento ordinario que se efectúa en el campo del procesamiento de polímeros. Por ejemplo, se puede usar un procedimiento en donde primero se amasa únicamente un polímero, luego se añade un agente de composición, distinto de un agente de reticulación y un acelerador de reticulación, para producir un compuesto de amasado A, y luego se realiza el amasado B en donde se añaden el agente de reticulación y el acelerador de reticulación.

Un producto de caucho acrílico reticulado se obtiene reticulando la composición que contiene caucho acrílico, y el método para fabricar el producto de caucho acrílico reticulado incluye una etapa de reticulación de la composición que contiene caucho acrílico obtenida con el método para fabricar una composición que contiene caucho acrílico.

20 En la etapa de reticulación de la composición que contiene caucho acrílico, la composición que contiene caucho acrílico se calienta habitualmente a una temperatura entre 100 °C y 250 °C para obtener un producto reticulado. El tiempo de reticulación depende de la temperatura y, habitualmente, es de entre 0.5 y 300 minutos. El moldeo por reticulación se puede efectuar con un método en donde la reticulación y el moldeo se efectúan de manera integral, un método en donde la composición que contiene caucho acrílico se moldea previamente y luego se calienta para obtener un
25 producto reticulado, o un método en donde la composición que contiene caucho acrílico se calienta previamente y el producto reticulado resultante se procesa para el moldeo. Como método específico de moldeo por reticulación, se puede usar cualquier método y los ejemplos del método incluyen moldeo por compresión con un molde, moldeo por inyección y calentamiento con un bidón de vapor, un baño de aire, rayos infrarrojos o microondas.

30 Por lo tanto, las características descritas anteriormente del producto reticulado de la presente invención se utilizan para usar el producto reticulado adecuadamente como varias juntas tales como una junta tórica, un empaquetamiento, un diafragma, un sello de aceite, un sello de eje, un sello de cojinete, un sello mecánico, un sello de boca de pozo, un sello para equipo eléctrico y electrónico, un sello para equipo neumático, una junta de culata montada en una porción de conexión entre un bloque de cilindros y una culata, una junta de tapa de balancín montada en una porción de conexión entre una tapa de balancín y una culata, una junta de cárter de aceite montada en una porción de conexión
35 entre un cárter de aceite y un bloque de cilindros o una caja de transmisión, una junta, para un separador de celdas de combustible, montada entre un par de carcasas que intercalan una celda unitaria que incluye un electrodo positivo, una placa de electrolito y un electrodo negativo, y una junta para una cubierta superior de una unidad de disco duro.

40 Asimismo, el producto reticulado de la presente invención se puede usar como material de caucho y se puede usar adecuadamente como producto moldeado por extrusión y como producto reticulado por moldeo usado para un automóvil en diversas mangueras. Las mangueras incluyen, por ejemplo, mangueras de fueloil alrededor de un tanque de combustible, como una manguera de combustible, una manguera de cuello de llenado, una manguera de ventilación, una manguera de vapor y una manguera de aceite, mangueras de aire, como una manguera de aire de turbo y una manguera de control de emisiones, una manguera de radiador, una manguera de calefacción, una manguera de freno y una manguera de aire acondicionado.

45 **Ejemplos**

La presente invención se describirá específicamente con referencia a Ejemplos y Ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a ellos.

50 En los Ejemplos y Ejemplos comparativos, se fabricó caucho acrílico y se evaluaron las propiedades físicas de una composición que contenía caucho acrílico que contenía el caucho acrílico resultante y un agente de reticulación, y las propiedades físicas de un material de caucho producido usando la composición que contenía caucho acrílico (específicamente, un producto reticulado obtenido por reticulación).

(Fabricación de solución de polimerización en emulsión A)

55 Un reactor de polimerización equipado con un termómetro, un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno y un reductor de presión se cargó con 150 partes en masa de agua; 1.2 partes en masa de una sal de sodio de fosfato de polioxitileno 2-etilhexil éter como compuesto de éster; 98.0 partes en masa de acrilato de etilo como monómero y

ES 3 014 843 T3

2.0 partes en masa de monocloroacetato de vinilo, se repitió la desgasificación por reducción de presión y la sustitución con nitrógeno para eliminar el oxígeno lo suficiente, luego se añadieron 0.12 partes en masa de formaldehídosulfoxilato de sodio y 0.1 partes en masa de hidroperóxido de cumeno para iniciar una reacción de polimerización en emulsión a presión normal y temperatura normal, y la reacción continuó hasta que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 95 % para obtener una solución de polimerización en emulsión A.

(Fabricación de solución de polimerización en emulsión B)

Se obtuvo una solución de polimerización en emulsión B de la misma manera que en la fabricación de la solución de polimerización en emulsión A, excepto que los monómeros usados para cargar el reactor de polimerización y las cantidades de estos se cambiaron a 48.0 partes en masa de acrilato de etilo, 25.0 partes en masa de acrilato de n-butilo, 25.0 partes en masa de acrilato de 2-metoxietilo y 2.0 partes en masa de monocloroacetato de vinilo. La tasa de conversión de polimerización en este momento fue del 99 %.

(Fabricación de solución de polimerización en emulsión C)

Se obtuvo una solución de polimerización en emulsión C de la misma manera que en la fabricación de la solución de polimerización en emulsión B, excepto que el emulsionante usado para cargar el reactor de polimerización se cambió a 0.42 partes en masa de laurilsulfato de sodio (es decir, una sal de sodio de laurilsulfato) como compuesto de éster y 0.6 partes en masa de polioxietileno alquil éter. La tasa de conversión de polimerización en este momento fue del 99 %.

A continuación, se fabrica caucho acrílico usando la solución de polimerización en emulsión a través de la etapa de coagulación y la etapa de secado. Aquí, en un caso en donde el método de fabricación incluye además la etapa de base, también se describe el valor de $(X/Y)/Z$ en donde X representa la cantidad de la base usada en la etapa de base por parte en masa basándose en 100 partes en masa del compuesto de éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico, Y representa el peso molecular de la base usada en la etapa de base y Z representa la valencia de la base usada en la etapa de base.

[Ejemplo 1]

(Fabricación de caucho acrílico A)

En un vaso de precipitados se pusieron 100 partes en masa de agua y 6 partes en masa de sulfato de sodio y se calentaron a 90 °C. A continuación, se añadieron gota a gota 100 partes en masa de la solución de polimerización en emulsión A, de esta manera el polímero se coaguló para obtener una miga hidratada, y luego se añadieron 0.24 partes en masa de hidrogenocarbonato de sodio como base. A continuación, el polímero se lavó con 250 partes en masa de agua dos veces y se secó a 85 °C durante 16 horas para obtener caucho acrílico A. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 0.60.

[Ejemplo 2]

(Fabricación de caucho acrílico B)

El caucho acrílico B se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico A, excepto que se cambió la base por 0.36 partes en masa de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % en peso. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 0.19.

[Ejemplo 3]

(Fabricación de caucho acrílico C)

El caucho acrílico C se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico A, excepto que se cambió la base por 0.36 partes en masa de hidrogenocarbonato de sodio. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 0.89.

[Ejemplo 4]

(Fabricación de caucho acrílico D)

El caucho acrílico D se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico A excepto que la solución de polimerización en emulsión se cambió a la solución de polimerización en emulsión B. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 0.60.

[Ejemplo 5]

(Fabricación de caucho acrílico E)

El caucho acrílico E se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico D, excepto que se cambió la base por 3.6 partes en masa de hidróxido de sodio al 10 % en peso. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 1.88.

ES 3 014 843 T3

[Ejemplo 6]

(Fabricación de caucho acrílico F)

5 El caucho acrílico F se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico A, excepto que la solución de polimerización en emulsión se cambió por la solución de polimerización en emulsión C y la base se cambió por 0.24 partes en masa de hidrogenocarbonato de sodio. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 2.27.

(Fabricación de caucho acrílico G)

[Ejemplo comparativo 1]

El caucho acrílico G se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico A excepto que no se añadió ninguna base.

(Fabricación de caucho acrílico H)

10 [Ejemplo comparativo 2]

El caucho acrílico H se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico D excepto que no se añadió ninguna base.

(Fabricación de caucho acrílico I)

[Ejemplo comparativo 3]

El caucho acrílico I se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico F excepto que no se añadió ninguna base.

15 [Ejemplo comparativo 4]

(Fabricación de caucho acrílico J)

El caucho acrílico J se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico D, excepto que se cambió la base por 0.04 partes en masa de hidrogenocarbonato de sodio. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 0.10.

[Ejemplo comparativo 5]

20 (Fabricación de caucho acrílico K)

El caucho acrílico K se fabricó de la misma manera que el caucho acrílico D, excepto que se cambió la base por 1.21 partes en masa de hidrogenocarbonato de sodio. En este caso, el valor de $(X/Y)/Z$ es 3.00.

(Método de aceleración durante el almacenamiento de caucho acrílico)

25 Cada caucho acrílico fabricado fue almacenado durante 7 días en un termohigrostató (PR-3K fabricado por ESPEC CORP.) en el que se ajustó la atmósfera para tener una temperatura de 80 °C y una humedad del 75 %. Luego, cada caucho acrílico se sacó y se secó suficientemente.

(Método de evaluación de la estabilidad durante el almacenamiento)

30 El caucho acrílico sin aceleración durante el almacenamiento y el caucho acrílico sometido a aceleración durante el almacenamiento se amasaron cada uno con la formulación de la Tabla 1 para fabricar composiciones de caucho acrílico, y se compararon las propiedades físicas entre la composición sometida a aceleración y la composición no sometida a aceleración alguna.

(Fabricación de composición de caucho acrílico)

35 En primer lugar, los agentes de composición que se muestran en la Tabla 1 se amasaron cada uno con una amasadora a 100 °C para preparar un compuesto de amasado A. El compuesto de amasado A se amasó con un rodillo abierto a temperatura ambiente para preparar un compuesto de amasado B. En la Tabla 1, el signo «A» indica que el material es una materia prima del compuesto de amasado A, y el signo «B» indica que el material es una materia prima que se mezclará en el compuesto de amasado A en el momento de preparar el compuesto de amasado B. La unidad para los agentes de composición en la Tabla 1 es parte en masa. Como agente antienviejecimiento, se usó 4,4'-bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina.

40 (Producción de láminas no reticuladas)

Cada composición que contiene copolímero acrílico obtenida anteriormente se amasó con una amasadora y un rodillo abierto para producir una lámina no reticulada que tenía un espesor de 2 mm a 2.5 mm.

(Prueba de prevulcanización de Mooney)

La lámina no reticulada resultante se midió en una prueba de prevulcanización de Mooney especificada en

ES 3 014 843 T3

resistencia al calor y resistencia al aceite, y, por lo tanto, es adecuado para un material de caucho para miembros usados en automóviles, tales como un material de sellado, un material de manguera, un material antivibración, un material de tubo, un material de correa y un material de manguito.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar caucho acrílico, comprendiendo el método:
 - una etapa de polimerización en emulsión que consiste en someter un monómero a una polimerización en emulsión para obtener una solución de polimerización en emulsión;
- 5 una etapa de coagulación que consiste en coagular la solución de polimerización en emulsión con un coagulante para obtener una miga hidratada;
- una etapa de secado para secar la miga hidratada; y
- una etapa de base de adición de una base después de la etapa de polimerización en emulsión;
- 10 en donde se usa un compuesto de éster distinto del monómero para constituir el caucho acrílico antes de la etapa de base; y
- se satisface una relación de $0.15 \leq (X/Y)/Z \leq 2.5$, en donde X representa una cantidad de la base usada en la etapa de base por parte en masa en base a 100 partes en masa del compuesto de éster, Y representa un peso molecular de la base usada en la etapa de base, y Z representa una valencia de la base usada en la etapa de base.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de éster es un compuesto de éster de fosfato y/o un compuesto de éster de sulfato.
3. Un método para fabricar una composición que contiene caucho acrílico, comprendiendo el método una etapa de mezclar un agente de reticulación en el caucho acrílico obtenido con el método según la reivindicación 1 o 2.
4. Un método para fabricar un producto de caucho acrílico reticulado, comprendiendo el método una etapa de reticulación de una composición de caucho acrílico obtenida con el método según la reivindicación 3.