



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0811893-0 B1

(22) Data do Depósito: 21/05/2008

(45) Data de Concessão: 09/10/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA ACRÍLICA, BORRACHA VULCANIZADA DA MESMA, E MANGUEIRA DE BORRACHA, ARTIGO DE SELAGEM E ISOLADOR DE VIBRAÇÃO DE BORRACHA DESTA

(51) Int.Cl.: C08L 33/08; C08K 3/04; C08K 5/18; C08K 5/37; C08K 5/372; C08K 5/524; C09K 3/10; F16L 11/06

(30) Prioridade Unionista: 22/05/2007 JP 2007-135464, 23/01/2008 JP 2008-012158

(73) Titular(es): DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

(72) Inventor(es): TOSHIAKI MIYAUCHI; YASUSHI ABE

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/11/2009

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE BORRACHA ACRÍLICA, BORRACHA VULCANIZADA DA MESMA, E MANGUEIRA DE BORRACHA, ARTIGO DE SELAGEM E ISOLADOR DE VIBRAÇÃO DE BORRACHA DESTA**".

5 CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a uma composição de borracha acrílica que apresenta a resistência térmica aperfeiçoada e uma borracha vulcanizada da mesma, e suas aplicações.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

10 Junto com amplo dimensionamento e maior funcionalização de máquinas industriais, componentes de borracha que devem ser usados para tais máquinas são exigidos apresentar maior resistência térmica ou durabilidade. Particularmente, mesmo quando são usados sob uma condição de temperatura alta, são exigidos apresentar suficiente durabilidade de tal modo que
15 possam ser continuamente usados por um longo tempo.

Em uma casa de máquinas de um automóvel, a temperatura torna-se alta devido ao calor gerado pelo motor. Portanto, em relação a uma mangueira de borracha, ou similares a serem usados em uma casa de máquinas de um automóvel, uma preparada usando uma borracha acrílica excelente em resistência
20 cia ao calor e resistência ao óleo como a matéria-prima e apresentando tal matéria-prima vulcanizada, é utilizada. Contudo, devido a controles de emissões de exaustão, uma tendência no sentido de maior potência de saída de motor etc. em anos recentes, condições térmicas em uma casa de máquina têm se tornado mais severas, e a mangueira de borracha que deve ser usada nesse particular
25 exige-se apresentar maior resistência ao calor mais do que nunca.

Como um meio de aperfeiçoar a resistência térmica de tal mangueira de borracha, uma técnica de misturar um negro de fumo específico com uma composição de borracha acrílica (por exemplo, Documento de Patente 1) ou uma técnica de misturar antioxidantes específicos na combinação (por
30 exemplo, Documento de Patente 2) tem sido mostrada.

Documento de Patente 1: JP-A-2000-248139

Documento de Patente 2: JP-A-2002-302576

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

OBJETIVO QUE DEVE SER REALIZADO PELA INVENÇÃO

A presente invenção tem o objetivo de proporcionar uma composição de borracha acrílica por meio da qual, quando vulcanizada, é possível obter uma borracha vulcanizada excelente em resistência térmica, especialmente com pequenas alterações no alongamento sob ruptura (AR) e dureza sob condições de aquecimento, e tal como uma borracha vulcanizada.

MEIOS DE REALIZAÇÃO DO OBJETIVO

A presente invenção proporciona o seguinte.

- 10 1. Uma composição de borracha acrílica compreendendo uma borracha acrílica contendo grupo carboxila e, por 100 partes em massa da borracha acrílica contendo grupo carboxila, de 10 a 100 partes em massa de negro de fumo, de 0,1 a 15 partes em massa de pelo menos um antioxidante primário selecionado do grupo que consiste em um
15 antioxidante de amina e um antioxidante fenólico e de 0,1 a 15 partes em massa de pelo menos um antioxidante secundário selecionado do grupo que consiste em um antioxidante de fósforo e um antioxidante de enxofre.
- 20 2. A composição de borracha acrílica, de acordo com 1 acima, em que o negro de fumo é aquele que apresenta uma altura média laminada Lc de pelo menos 2 nm na direção do eixo C de um plano laminar em seu cristalito.
3. A composição de borracha acrílica, de acordo com 1 ou 2 acima, em que o negro de fumo é negro de acetileno.
- 25 4. A composição de borracha acrílica, de acordo com qualquer um dos números 1 a 3 acima, em que o antioxidante primário é um antioxidante de amina.
- 30 5. A composição de borracha acrílica, de acordo com qualquer um dos números 1 a 4 acima, em que o antioxidante primário é 4,4'- α,α -dimetilbenzildifenilamina, e o antioxidante secundário é pelo menos um membro selecionado do grupo que consiste em fosfito de tris(nonilfenila), fosfito de tri-isodecila e tiodipropionato de dilaurila.

6. A composição de borracha acrílica, de acordo com qualquer um dos números 1 a 5 acima, em que a borracha acrílica contendo grupo carboxila é uma borracha acrílica contendo grupo carboxila obtível por meio de copolimerização de ácido graxo insaturado contendo grupo carboxila com um monômero insaturado de tal modo que o ácido graxo insaturado contendo carboxila seja em uma proporção de 0,1 a 20% em massa.
7. A composição de borracha acrílica de acordo com qualquer um dos números 1 a 6 acima, a qual adicionalmente contém pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptometilbenzimidazol e 4,5-mercaptometilbenzimidazol.
8. A composição de borracha acrílica, de acordo com qualquer um dos números 1 a 7 acima, a qual adicionalmente contém um vulcanizador.
9. A composição de borracha acrílica, de acordo com o número 8 acima, na qual o vulcanizador é 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]propano.
10. Uma borracha vulcanizada obtida por meio de vulcanização da composição de borracha acrílica, conforme definida em qualquer um dos números 1 a 9 acima.
11. A borracha vulcanizada, de acordo com o número 10 acima, a qual apresenta um alongamento sob ruptura de pelo menos 100% em um teste de tração após exposição a 200°C por 7 dias de acordo com JIS K6257.
12. Uma mangueira de borracha compreendendo a borracha vulcanizada, conforme definida no número 10 ou 11 acima.
13. Um artigo de selagem compreendendo a borracha vulcanizada, conforme definida no número 10 ou 11 acima.
14. Um isolador de vibração de borracha compreendendo a borracha vulcanizada, conforme definida no número 10 ou 11 acima.

30 EFEITO DA INVENÇÃO

A presente invenção proporciona uma composição de borracha acrílica e borracha vulcanizada que assegura resistência térmica, especial-

mente poucas alterações no alongamento sob ruptura (AR) e dureza sob condições de aquecimento da borracha vulcanizada.

MELHOR MODO PARA REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

5 A composição de borracha acrílica compreende uma borracha acrílica contendo grupo carboxila, um negro de fumo específico, um antioxidante primário específico e um antioxidante secundário específico.

10 A borracha acrílica contendo grupo carboxila é aquela obtenível por meio de copolimerização de um monômero insaturado tal como um éster alquílico de ácido acrílico com um ácido graxo insaturado contendo grupo carboxila por meio de um método conhecido tais como polimerização em emulsão, polimerização em suspensão, polimerização em solução ou polimerização em massa.

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

20 Adicionalmente, como o éster alquílico de ácido acrílico, acrilato de n-decila, acrilato de n-dodecila, acrilato de n-octadecila, acrilato de cianometila, acrilato de 1-cianoetila, acrilato de 2-cianoetila, acrilato de 1-cianopropila, acrilato de 2-cianopropila, acrilato de 3-cianopropila, acrilato de 4-cianobutila, acrilato de 6-cianoexila, acrilato de 2-etil-6-cianoexila ou acrilato de 8-ciano-octila poderão, por exemplo, ser usados.

25 Adicionalmente, como o éster alquílico de ácido acrílico, um éster alcóxi alquílico de ácido acrílico poderá, por exemplo, ser usado, tais como acrilato de 2-metoxietila, acrilato de 2-etoxietila, acrilato de 2-(n-propóxi)etila, acrilato de 2-(n-butóxi)etila, acrilato de 3-metoxipropila, acrilato de 3-etoxipropila, acrilato de 2-(n-propóxi)propila ou 2-(n-butóxi)propila.

30 Adicionalmente, como o éster alquílico de ácido acrílico, um éster de ácido acrílico fluorado tais como (met)acrilato de 1,1-diidroperfluoroetila, (met)acrilato de 1,1-diidroperfluoropropila, (met)acrilato de 1,1,5-triidroperfluoroexila, (met)acrilato de 1,1,2,2-tetrafluorperfluoropropila, (met)acrilato de 1,1,7-triidroperfluoroetila, (met)acrilato de 1,1-diidroperfluoro-

octila ou (met)acrilato de 1,1-diidroperfluorodecila; um éster de ácido acrílico contendo grupo hidróxi tais como (met)acrilato de 1-hidroxipropila, (met)acrilato de 2-hidroxipropila ou (met)acrilato de hidroxietila; um éster de ácido acrílico contendo grupo amino terciário tal como (met)acrilato de dietilaminoetila ou (met)acrilato de dibutilaminoetila; ou um metacrilato tal como metacrilato de metila ou metacrilato de octila poderão, por exemplo, ser usados.

Como o éster alquílico de ácido acrílico, entre estes, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila ou acrilato de isobutila são preferidos. Como o éster alquílico de ácido acrílico, um desses compostos poderá ser usado separado, ou dois ou mais monômeros poderão ser usados em combinação.

O ácido graxo insaturado contendo grupo carboxila não é particularmente limitado, e poderá, por exemplo, ser um ácido carboxílico insaturado tal como ácido acrílico ou metacrílico; um ácido dicarboxílico alifático insaturado tais como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico ou citracônico; ou um monoéster de ácido dicarboxílico alifático insaturado tais como malato de monometila, malato de monoetila, malato de mono-n-propila, malato de monoisopropila, malato de mono-n-butila, malato de monoisobutila, fumarato de monometila, fumarato de monoetila, fumarato de mono-n-propila, malato de monoisopropila, fumarato de mono-n-butila, itaconato de monometila, itaconato de monoetila, itaconato de mono-n-propila, citraconato de mono-n-propila, citraconato de mono-n-butila ou citraconato de monoisobutila. Um desses compostos poderá ser usado separado, ou dois ou mais monômeros poderão ser usados em combinação.

Como o ácido graxo insaturado contendo grupo carboxila, entre estes, malato de mono-n-butila, malato de monoisobutila, fumarato de mono-n-butila ou fumarato de monoisobutila são preferidos.

O ácido graxo insaturado contendo grupo carboxila é preferencialmente copolimerizado com o monômero insaturado de tal modo que seja em uma proporção de 0,1 a 20% em massa, preferencialmente, de 0,1 a 10% em massa na borracha acrílica contendo grupo carboxila obténível, por meio do qual as propriedades de vulcanização da borracha acrílica contendo

grupo carboxila obtenível serão aperfeiçoadas.

À borracha acrílica contendo grupo carboxila, um monômero reticulável diferente do éster alquílico de ácido acrílico, ou um outro monômero copolimerizável poderá ser copolimerizado dependendo do propósito particular dentro de uma faixa que não prejudique os efeitos da presente invenção.

O monômero reticulável de outra maneira o éster alquílico de ácido acrílico poderá, por exemplo, ser um composto contendo grupo ácido carboxílico tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido 2-pentenóico, ácido maleico, ácido fumárico ou ácido itacônico, um composto contendo grupo epóxi tais como acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, éter alilglicidílico ou éter metarilglicidílico; ou um composto contendo cloro ativo tais como éter 2-cloroetilvinílico, acrilato de 2-cloroetila, cloreto de vinilbenzila, cloroacetato de vinila ou cloroacetato de alila. Um desses compostos poderá ser usado separado, ou dois ou mais monômeros poderão ser usados em combinação.

Com relação à quantidade desse monômero reticulável, este é preferencialmente copolimerizado de modo que seja em uma proporção de 0,1 a 10% em massa na borracha acrílica contendo grupo carboxila obtenível.

O monômero copolimerizável poderá, por exemplo, ser um alquilvinil cetona tal como metilvinil cetona; um éter vinílico ou alílico, tal como éter viniletílico ou éter alilmetílico; um composto de vinila aromático tais como estireno, (-metilestireno, cloroestireno, viniltolueno ou naftaleno de vinila; uma vinilnitrila tal como acrilonitrila ou metacrilonitrila; ou um composto etilenicamente insaturado tais como acrilamida, acetato de vinila, etileno, propileno, butadieno, isopreno, pentadieno, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, fluoreto de vinila, fluoreto de vinilideno, propionato de vinila ou um fumarato de alquila.

Com relação à quantidade desses outros monômeros copolimerizáveis, este é preferencialmente copolimerizado de tal modo que seja em uma proporção de 0,1 a 10% em massa, mais preferencialmente, de 1 a 7% em massa, na borracha acrílica contendo grupo carboxila obtenível.

O negro de fumo é aquele que deve ser incorporado para aper-

nado de um antioxidante de amina e um antioxidante fenólico e é aquele que deve ser incorporado a fim de aperfeiçoar a resistência térmica, particularmente o alongamento sob ruptura, de uma borracha vulcanizada obtível por meio de vulcanização da composição de borracha acrílica.

5 O antioxidante de amina poderá, por exemplo, ser um antioxidante difenilamina tais como difenilamina octilada, difenilamina dioctilada, difenilamina 4,4'-(α,α -dimetilbenzila), difenilamina p-(p-tolueno sulfonilamina), um produto de reação de difenilamina com acetona, um produto de reação de difenilamina com isobutileno, um produto de reação de difenilamina com acetona e anilina, ou várias difenilaminas alquiladas; antioxidante p-fenilenodiamina, tais como N,N'-difetil-p-fenilenodiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilenodiamina, N-ciclo-hexil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-(3-metaloilóxi-2-hidroxipropil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-metileptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, uma diaril-p-fenilenodiamina mista ou fenilexil-p-fenilenodiamina; um antioxidante naftilamina tal como fenil- α -naftilamina ou fenil- β -naftilamina; um antioxidante quinolina tal como 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina ou 6-etóxi-2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina; um produto condensado de uma outra amina aromática com uma amina alifática ou um produto condensado com butiraldeído com anilina. Poderão ser usados separados ou em combinação como uma mistura de dois ou mais destes.

25 Como o antioxidante amina, 4,4'-(α,α -dimetilbenzil)difenilamina, difenilamina octilada ou difenilamina dioctilada é preferida.

O antioxidante fenólico poderá, por exemplo, ser 2,6-di-t-butil-p-cresol, 2-t-butil-4-metoxifenol, 3-t-butil-4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, 2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenol, 2-(1-metilciclo-hexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butil- α -dimetilamino-p-cresol, 2,4,6-tri-t-butilfenol, fenol estirenado, fenol alquilado, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, propionato de n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenila), acrilato de 2-t-butil-6-(3'-t-butil-5'-metil-2'-hidroxibenzil)-4-metilfenila, ou acrilato de 2-[1-(2-hidróxi-3,5-di-t-butil-3,5-di-t-pentilfenil)-

etil]4,6-di-t-pentilfenila.

Adicionalmente, o antioxidante fenólico poderá, por exemplo, ser 2,2'-metilenobis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metilenobis(4-etil-6-t-butilfenol), 4,4'-metilenobis(2,6-di-t-butilfenol), 2,2'-metilenobis[6-(1-metilciclo-hexil)fenol],
 5 2,2'-metilenobis(4-metilciclo-hexil)-p-cresol], 2,2'-metilenobis(6- α -metilbenzil-p-cresol), um metileno-alquilfenol poliídrico reticulado, ácido bis[3,3-bis(4-hidróxi-3-t-butilfenil)butírico]éster glicólico, 4,4'-butilidenobis(6-t-butil-m-cresol), 2,2'-etilidenobis(4-sec-butil-6-t-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-t-butilfenol), trietileno glicol-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenol)propionato], 1,6-
 10 hexanodiolbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclo-hexano, 2,2'-diidróxi-3,3'-(α -metilciclo-hexil)-5,5'-dimetildifenilmetano, 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidróxi-5-metilfenil)propionilóxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8, 10-tetraoxiaspiro(5,5)undecano, um bisfenol alquilado, um produto de reação butilado de p-cresol com diciclopentadieno ou um bisfenol A polibutilado.

Adicionalmente, o antioxidante fenólico poderá, por exemplo, ser 1,1,3-tris(2-metil-4-hidróxi-5-t-butilfenil)butano, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil)-2,4,6-trimetilbenzeno, isocianurato de 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzila), isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzila), um triéster de ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxiidrocinâmico de 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-S-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, ou tetraquis[metileno-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano.

Adicionalmente, o antioxidante fenólico poderá, por exemplo, ser 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-o-cresol), sulfeto de bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzila), 2,2-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2-tiodietilenobis
 25 [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenila)propionato], 2,4-bis[(octiltio)metil]-o-cresol, N,N'-hexametilenobis(3,5-di-t-butil-4-hidroxiidrocinamida), 2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenziltio)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(n-octiltio)-6-(4-hidróxi-3,5-di-t-butilanilina)-1,35-triazina, ácido bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilfosfônico etila)cálcio, ou 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilfosfonato éster dietílico.

Como o antioxidante fenólico, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 2,2'-metilenobis(4-metil-6-t-butilfenol) ou 4,4'-tiobis(4-t-butil-m-cresol) é preferido.

A quantidade de tais antioxidantes primários é, no total, de 0,1 a

15 partes em massa, preferencialmente, de 0,5 a 10 partes em massa, particular e preferencialmente, de 1 a 5 partes em massa, por 100 partes em massa da borracha acrílica. Se a quantidade excede a 15 partes em massa, a resistência à tração sob ruptura após envelhecimento térmico tende a ser baixa, e a deformação permanente a compressão (*compression set*) após envelhecimento térmico tende a ser ampla. Se a quantidade é menor que 0,1 parte em massa, o alongamento sob ruptura após envelhecimento térmico tende a ser pequeno.

O antioxidante secundário é pelo menos um antioxidante selecionado de um antioxidante de fósforo e um antioxidante de enxofre e é aquele que deve ser incorporado a fim de aperfeiçoar a resistência térmica, particularmente, o alongamento sob ruptura, de uma borracha vulcanizada obtida por meio de vulcanização da composição de borracha acrílica.

O antioxidante de fósforo poderá, por exemplo, ser fosfito de trifenila, fosfito de difenil-2-etilexila, fosfito de difenilisooctila, fosfito de difenilisodecila, fosfito de difeniltridecila, fosfito de difenilnonilfenila, fosfito de dibutylidrogênio, fosfito de 4,4-butilidenobis(3-metil-6-t-butilfenildidodecila), fosfito de tris(2-etilexila), fosfito de tri-isodecila, fosfito de tris(tridecila), fosfito de tris(nonilfenila), fosfito de tris(dinonilfenila), difosfito de diisodecylpentaeritritol, difosfito de distearilpentaeritritol, difosfito de bisnonilfenilpentaeritritol, fosfito de tris(4-óxi-2,5-di-t-dibutilfenila), fosfito de tris(4-óxi-3,5-di-t-butilfenila), fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenila), fosfito de 1,1,3-tris(2-metil-4-ditridecila, fosfito-5-t-butilfenil)butano, fosfito de 2,2-metilenobis(4,6-di-t-butilfenil)octila, difosfito de tetrafenildipropileno glicol, tetrafosfito de tetrafeniltetra(tridecil) pentaeritritol, 4,4'-butilidenobis(fosfito de 3-metil-6-t-butilditridecila), fluorofosfito de 2,2'-etilidenobis(3-metil-6-t-butilfenol), fosfito de ciclicneopentanotetraailbis(octadecila), (C₁₂-C₁₈) fosfito de 4,4'-isopropilidenodifenolalquila, ciclicneopentanoetetrailbis(fosfito de 2,4-di-t-butilfenila), ciclicneopentanotetrailbis(fosfito de 2,6-di-t-butil-4-metilfenila), ciclicneopentanotetrailbis(fosfito de nonilfenila) ou um polímero fosfito de pentaeritritol bisfenol A hidrogenado.

Como o antioxidante de fósforo, fosfito de tris(nonilfenila), fosfito de tri-isodecila, fosfito de tri-isodecila, fosfito de trifenila ou fosfito de tris(2,4-

di-t-butilfenila) é preferido.

O antioxidante de enxofre poderá, por exemplo, ser um tiopropionato de dialquila tais como tiopropionato de dilaurila, tiopropionato de ditridecila, tiopropionato de dimiristila ou tiopropionato de distearila; ou
5 um éster de um ácido alquil tiopropiônico tais como ácido butil tiopropiônico, ácido octil tiopropiônico, ácido lauril tiopropiônico ou ácido estearil tiopropiônico, com um álcool poliídrico tais como glicerol, trimetilol metano, trimetilol propano, isocianurato de pentaeritritol ou trisidroxietila, por exemplo, tiopropionato de pentaeritritoltetralaurila.

10 Como o antioxidante de enxofre, tiopropionato de dilaurila, tiopropionato de ditridecila, tiopropionato de dimiristila ou tiopropionato de pentaeritritoltetralaurila é preferido.

O antioxidante secundário é preferencialmente pelo menos um membro selecionado de fosfito de tris(nonilfenila), fosfito de tri-isodecila e
15 tiopropionato de dilaurila.

É particularmente preferido que o antioxidante primário seja 4,4'- α ,(-dimetilbenzildifenilamina, e o antioxidante secundário seja pelo menos um membro selecionado do grupo que consiste em fosfito de tris(nonilfenila), fosfito de tri-isodecila e tiopropionato de dilaurila.

20 Para a composição de borracha acrílica, pelo menos um composto selecionado de 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptometilbenzimidazol e 4,5-mercaptometilbenzimidazol, é preferencialmente incorporado, por meio do qual a resistência térmica, particularmente, o alongamento sob ruptura (AR) da borracha vulcanizável obtenível será adicionalmente aperfeiçoado. A
25 quantidade desses compostos é preferencialmente de 0,1 a 5 partes em massa, adicional e preferencialmente de 0,5 a 2,0 partes em massa, no total, por 100 partes em massa da borracha acrílica.

A composição de borracha acrílica poderá adicionalmente ser vulcanizada por meio de adição de um vulcanizador ou um acelerador de
30 vulcanização, para obter uma borracha vulcanizada.

O vulcanizador não é particularmente limitado contanto que seja aquele comumente empregado para vulcanização de uma composição de

borracha acrílica, e poderá, por exemplo, ser um composto de poliamina aromático tais como sulfeto de 4,4'-bis(4-aminofenóxi)bifenila, sulfeto de 4,4'-diaminodifenila, 1,3-bis(4-aminofenóxi)-2,2-dimetilpropano, 1,3-bis(4-aminofenóxi)benzeno, 1,4-bis(4-aminofenóxi)benzeno, 1,4-bis(4-aminofenóxi) pentano, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]sulfona, 4,4'-diaminodifenil-sulfona, bis(4-3-aminofenóxi)fenilsulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]hexafluoropropano, éter 3,4'-diaminofenílico, éter 4,4'-diaminodifenílico, 4,4'-diaminobenzanilida, ou bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]sulfona; ou um composto de poliamina alifático tais como hexametilenodiamina, carbonato de hexametilenodiamina, N,N'-dicinamilideno-1,6-hexanodiamina, dietilenotriamina, trietilenotriamina ou tetraetilenopentamina.

Como o vulcanizador, 2,2'-bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]propano, carbonato de hexametilenodiamina ou N,N'-dicinamilideno-1,6-hexanodiamina é preferido, e 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]propano é mais preferido.

A quantidade do vulcanizador não é particularmente limitada, mas é preferencialmente de 0,1 a 10 partes em massa, mais preferencialmente de 0,4 a 5 partes em massa, por 100 partes em massa da composição de borracha acrílica. Quando a quantidade é de 0,1 a 10 partes em massa, o tratamento de vulcanização suficiente exigido pode ser realizado. Adicionalmente, para o propósito de ajuste da taxa de vulcanização, um agente de cura para uma resina epóxi, por exemplo, um acelerador de vulcanização tais como um sal de amônio termicamente decomposto, um ácido orgânico, um anidrido ácido, uma amina, enxofre ou um composto de enxofre, poderão ser adicionados dentro de uma faixa que não reduza o efeito da presente invenção.

Como o acelerador de vulcanização, um composto de guanidina, um composto diazabicycloalqueno, um sal de metal alcalino de um ácido orgânico fraco, um sal de amônio quaternário de um ácido orgânico fraco ou um composto básico tal como um composto de amina terciária poderá ser usado, e um composto de guanidina é preferencialmente empregado. O composto de guanidina poderá, por exemplo, ser 1,3-difenilguanidina, di-*o*-tolilguanidina, guanidina, tetrametilguanidina ou dibutilguanidina. Entre estes,

1,3-difenilguanidina ou di-o-tolilguanidina é preferida.

A quantidade do acelerador de vulcanização não é particularmente limitada, e é preferencialmente, de 0,1 a 10 partes em massa, mais preferencialmente, de 0,3 a 5 partes em massa, por 100 partes em massa da
5 composição de borracha acrílica. Quando a quantidade é de 0,1 a 10 partes em massa, o tratamento de vulcanização suficiente exigido pode ser realizado.

Uma borracha vulcanizada da composição de borracha acrílica é aquela obtenível por meio de amassamento desses compostos sob uma
10 temperatura não maior que a temperatura de vulcanização. A composição de borracha obtida poderá ser formada em várias formas desejadas, seguida por vulcanização para obter um produto vulcanizado, ou poderá ser vulcanizada e em seguida poderá ser formada em várias formas. A temperatura de vulcanização poderá adequadamente ser ajustada dependendo da formula-
15 ção da composição de borracha ou o tipo do vulcanizador, e é usual e preferencialmente dentro de uma faixa de 140 a 200°C, mais preferencialmente, dentro de uma faixa de 150 a 180°C.

Como uma máquina para amassar, moldar ou vulcanizar a composição de borracha acrílica ou seu produto vulcanizado, aquela comumente
20 usada na indústria de borracha poderá ser usada.

Usa-se a borracha vulcanizada da composição de borracha acrílica, particularmente, para mangueiras de borracha, componentes de selagem tais como gaxetas de vedação ou embalagens, e componentes de borracha de isolamento de vibração. Com relação à mangueiras de borracha,
25 esta é especificamente usada para mangueiras que devem ser usadas para, por exemplo, várias tubulações (*pipings*) para automóveis, máquinas de construção ou equipamentos hidráulicos. Particularmente, mangueiras de borracha obteníveis a partir da composição de borracha acrílica e seu produto vulcanizado da presente invenção são excelentes nas propriedades físicas da borracha tais como processabilidade de extrusão, resistência à tração
30 etc., e adicionalmente excelente na resistência ao óleo, resistência ao frio e resistência ao calor, de tal modo que possam ser muito adequadamente u-

sadas como mangueiras de borracha para automóveis, as quais recentemente tendem a ser usadas em um ambiente mais severo.

5 Aqui, a resistência térmica pode ser experimentalmente avaliada de acordo com JIS K6257 obtendo alongamento sob ruptura por meio de testes de tração após exposição a 200°C por 7 dias. Quanto maior o valor absoluto desse alongamento sob ruptura, melhor a resistência térmica. O valor absoluto desse alongamento sob ruptura sendo mantido em um nível de pelo menos 100% significa que a resistência térmica é excelente.

10 Uma estrutura de uma mangueira de borracha poderá ser uma mangueira simples obtida a partir da composição de borracha acrílica da presente invenção. De outra maneira, dependendo da aplicação da mangueira de borracha, poderá ser aplicável a uma mangueira de compósito, em que uma borracha sintética de outra maneira a composição de borracha acrílica da presente invenção, por exemplo, uma borracha fluorada, uma borra-
15 cha acrílica modificada por flúor, uma borracha de hidrina, CSM, CR, NBR, uma borracha de etileno/propileno, uma borracha acrílica de outra maneira a composição de borracha acrílica da presente invenção ou similares, é usada para a camada interna, uma camada intermediária ou uma camada externa. Adicionalmente, dependendo das propriedades exigidas para uma manguei-
20 ra de borracha, é também possível proporcionar uma camada intermediária ou mais externa da mangueira de borracha com uma fibra ou fio de reforço, conforme é geral e comumente realizada.

EXEMPLOS

25 No momento, a presente invenção será descrita em detalhes adicionais com referência a Exemplos. Contudo, deve-se entender que a presente invenção é por nenhum meio restrita a tais Exemplos.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 1

PREPARAÇÃO DE BORRACHA ACRÍLICA CONTENDO GRUPO CARBO- XILAA

30 Para um reator resistente a pressão apresentando uma capacidade interna de 40 litros, 11 kg de um líquido misto de 5,5 kg de acrilato de etila e 5,5 kg de acrilato de n-butila, 17 kg de uma solução aquosa contendo

4% em peso de álcool polivinílico parcialmente saponificado, 22 g de acetato de sódio e 120 g de malato de monobutila foram introduzidos e preliminarmente cuidadosamente misturados por um agitador para preparar uma suspensão uniforme. O ar na parte superior do recipiente foi substituído por nitrogênio, em seguida etileno foi injetado à parte superior no recipiente para ajustar a pressão em 21 kg/cm². Agitação foi continuada para manter o interior a 55°C, e em seguida a partir de uma entrada separada, uma solução aquosa de hidroperóxido de t-butila foi injetada para iniciar a polimerização. A temperatura interna foi mantida a 55°C durante a reação, e a reação foi completada em 6 horas. Uma solução aquosa de borato de sódio foi adicionada à solução polimérica formada para solidificar o polímero, seguida por desidratação e secagem para obter uma borracha acrílica contendo grupo carboxila.

EXEMPLOS 1 A 21 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 A 7
15 PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÃO DE BORRACHA ACRÍLICA E PRODUTO VULCANIZADO

100 partes em massa da borracha acrílica contendo grupo carboxila obtida no Exemplo de Preparação 1; 1 parte em massa de ácido esteárico e os compostos conforme identificados nas Tabelas 1 e 4, foram amassados por meio de rolos abertos de oito polegadas (20,32 cm) e enrolados em uma folha apresentando uma espessura de 2,4 mm, a qual foi em seguida submetida a vulcanização em prensa a 170°C por 20 minutos por meio de uma máquina de vulcanização em prensa. O produto vulcanizado foi adicionalmente tratado a calor por 4 horas a 170°C em um forno a engrenagem, e em seguida submetido a testes de propriedades físicas.

MÉTODOS DE TESTES DE PROPRIEDADES FÍSICAS

A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com JIS K6251. A dureza foi medida de acordo com JIS K6253. Em relação a resistência térmica, de acordo com JIS K6257, o alongamento sob ruptura e a alteração na dureza por meio de um teste à tração após exposição a 200°C por 168 horas foram obtidos. Quanto menor o valor absoluto da alteração na dureza, melhor a resistência térmica. Mediu-se a deformação per-

manente a compressão de acordo com K6262.

Os resultados de avaliação nos respectivos Exemplos e Exemplos Comparativos são mostrados nas Tabelas 1 a 4. Em ordem para uma composição de borracha acrílica satisfazer as propriedades exigidas em relação a sua aplicação particular, a composição e propriedades da própria borracha, os tipos e quantidades de vários aditivos etc., são selecionados. Como é evidente a partir dessas Tabelas, a borracha vulcanizada obtida por meio de vulcanização da composição de borracha acrílica do presente pedido mostra menos alterações em seu alongamento sob ruptura (AR) e dureza sob condições de aquecimento.

TABELA 1

Composição (partes em massa)		Exemplos						
		1	2	3	4	5	6	7
Borracha acrílica contendo grupo carboxila A		100	100	100	100	100	100	100
Borracha acrílica contendo grupo carboxila B								
Borracha acrílica contendo grupo carboxila C								
Negro de fumo (HAF-HS)		50	50	50				
Negro de fumo (FEF)								
Negro de fumo (SRF)								
Negro de acetileno					55	55	55	55
4,4'- α,α -dimetilbenzilidifenilamina		2	2	2	2	2	2	2
Fosfito de Tris(nonilfenila)		1	1		1			3
Fosfito de Tri-isodecila						1		
Tiodipropionato de dilaurila				1			1	
2-mercaptopbenzimidazol		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2-bis[4-(4-amino-fenóxi)fenil]propano		1	1	1	1	1	1	1
di-o-tolilguanidina		1	1	1	1	1	1	1
Estado normal propriedades físicas	Resistência à tração	12,6	12,6	12,2	9,4	9,6	9,8	9,8
	Alongamento sob ruptura	356	370	368	420	423	440	422
	Dureza (JIS-A)	65	66	65	65	65	65	56
Resistência térmica 200°C x 168 horas	Resistência à tração	6,2	6,2	6,6	7,2	6,8	7,0	7,0
	Alongamento sob ruptura	160	165	151	171	176	165	170
	Valor absoluto de alteração na dureza ΔH_s	24	21	24	22	20	22	25
Deformação permanente a compressão	200°C x 22 horas	34	37	30	27	30	25	29

TABELA 2

Composição (partes em massa)	Exemplos							
	8	9	10	11	12	13	14	
Borracha acrílica contendo grupo carboxila A	100	100	100	100	100	100	100	
Borracha acrílica contendo grupo carboxila B								
Borracha acrílica contendo grupo carboxila C								
Negro de fumo (HAF-HS)						50	50	
Negro de fumo (FEF)								
Negro de fumo (SRF)								
Negro de acetileno	55	55	55	55	55			
4,4'- α,α -dimetilbenzildifenilamina	2	5	2	2	2	2	2	
Fosfito de Tris(nonilfenila)	1	1	1			1		
Fosfito de Tri-isodecila				1			1	
Tiodipropionato de dilaurila					1			
2-mercaptopbenzimidazol	2	0,5						
2,2-bis[4-(4-amino-fenóxi)fenil]propano	1	1	1	1	1	1	1	
di-o-tolilguanidina	1	1	1	1	1	1	1	
Estado normal propriedades físicas	9,4	9,0	9,8	10,1	10,4	12,4	12,4	
	MPa							
	%							
Resistência Térmica 200°C x 168 horas	428	442	432	435	433	339	361	
	Grau							
		64	64	64	65	65	64	
Resistência Térmica 200°C x 168 horas	7,9	6,5	7,0	6,8	6,9	5,6	6,0	
	MPa							
	%							
Deformação permanente a compressão	161	175	162	166	159	155	158	
	Grau							
		24	25	22	25	27	28	
Deformação permanente a compressão	25							
Deformação permanente a compressão	28	29	25	26	23	36	36	
	%							

TABELA 3

Composição (partes em massa)		Exemplos							
		15	16	17	18	19	20	21	
Borracha acrílica contendo grupo carboxila A		100	100	100	100	100	100	100	
Borracha acrílica contendo grupo carboxila B									
Borracha acrílica contendo grupo carboxila C									
Negro de fumo (HAF-HS)		50			55		100	30	100
Negro de fumo (FEF)			60	70					
Negro de fumo (SRF)									
Negro de acetileno						60			35
4,4'- α,α -dimetilbenzildifenilamina		2	2	2	2	2	2	2	2
Fosfito de Tris(nonilfenila)			1	1	1	1	1	1	1
Fosfito de Tri-isodecila									
Tiodipropionato de dilaurla		1							
2-mercaptopbenzimidazol		1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2-bis[4-(4-amino-fenóxi)fenil]propano		1	1	1	1	1	1	1	1
di-o-tolilguanidina		1	1	1	1	1	1	1	1
Estado normal propriedades físicas	Resistência à tração	12,8	10,2	8,8	9,4	6,9	17,0	14,2	
	Alongamento sob ruptura	356	300	315	276	316	458	478	
	Dureza (JIS-A)	65	63	60	68	67	63	65	
Resistência Térmica 200°C x 168 horas	Resistência à tração	6,2	5,0	5,1	6,3	6,7	6,1	9,5	
	Alongamento sob ruptura	145	148	150	127	147	88	140	
	Valor absoluto de alteração na dureza ΔH_s	27	26	28	23	22	21	15	
Deformação permanente a compressão	200°C x 22 horas	34	29	30	28	20	25	25	

TABELA 4

Composição (partes em massa)		Exemplos Comparativos						
		1	2	3	4	5	6	7
Borracha acrílica contendo grupo carboxila A		100	100	100	100	100	100	100
Borracha acrílica contendo grupo carboxila B								
Borracha acrílica contendo grupo carboxila C								
Negro de fumo (HAF-HS)		50	50	50	50	50	55	100
Negro de fumo (FEF)								30
Negro de fumo (SRF)								
Negro de acetileno								
4,4'- α,α -dimetilbenzildifenilamina			2	2	16	0,05	2	2
Fosfito de Tris(nonilfenila)					1	1		
Fosfito de Tri-isodecila								
Tiodiopropionato de dilaurila				1				
2-mercaptopbenzimidazol		1	1	1	1	1	1	1
2,2-bis[4-(4-amino-fenóxi)fenil]propano		1	1	1	1	1	1	1
di-o-tolilguanidina		1	1	1	1	1	1	1
estado normal propri- edades físicas	Resistência à tração Alongamento sob ruptura Dureza (JIS-A)	13,0 334 65	12,6 339 64	12,2 340 65	8,5 392 64	12,9 340 65	9,8 244 67	17,4 414 63
Resistência Térmica 200°C x 168 horas	Resistência à tração Alongamento sob ruptura Valor absoluto de alteração na dureza ΔH_s	6,6 50 28	6,1 129 27	6,6 128 27	4,3 151 30	6,7 66 27	7,9 95 24	5,6 52 21
Deformação permanente a compressão	200°C x 22 horas	34	35	37	55	34	25	23

Materiais usados nas Tabelas 1 a 4 são como seguem:

1) Borracha acrílica contendo grupo carboxila B: AR-12 fabricada por *ZEON CORPORATION*

5 2) Borracha acrílica contendo grupo carboxila C: VAMAC-G fabricada por *E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.*

3) Negro de fumo (HAF-HS): *Seast 3H* (Lc= no máximo 1,8 nm), fabricado por *Tokai Carbon Co., Ltd.*

4) Negro de fumo (FEF): *Asahi* Nº 60 (Lc = no máximo 1,8 nm), fabricado por *Asahi Carbon Co., Ltd.*

10 5) Negro de fumo (SRF): *Asahi* Nº 50 (Lc = no máximo 1,8 nm), fabricado por *Asahi Carbon Co., Ltd.*

6) Negro de acetileno: Produto negro granulado *Denka* (Lc = 3,5 nm), fabricado por *Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha*

Aplicabilidade Industrial

15 A presente invenção proporciona uma composição de borracha acrílica para proporcionar, quando vulcanizada, uma borracha vulcanizada apresentando resistência térmica, particularmente com pequenas alterações em seu alongamento sob ruptura (AR) e dureza sob condições de aquecimento, e tal borracha vulcanizada. A borracha vulcanizada é particularmente
20 útil como uma mangueira de borracha, um componente de selagem ou um componente de borracha de isolamento de vibração.

As descrições inteiras de Pedido de Patente Japonês Nº 2007-135464 depositado em 22 de maio de 2007 e Pedido de Patente Japonês Nº 2008-012158 depositado em 23 de janeiro de 2008, incluindo relatórios descritivos, reivindicações e resumos são incorporados neste relatório como
25 referência em suas totalidades.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha acrílica, caracterizada pelo fato de que compreende uma borracha acrílica contendo grupo carboxila e, por 100 partes em massa da borracha acrílica contendo grupo carboxila, de 10 a 100 partes em massa de negro de fumo, de 0,1 a 15 partes em massa de pelo menos um antioxidante primário selecionado do grupo que consiste em um antioxidante amina e um antioxidante fenólico e de 0,1 a 15 partes em massa de pelo menos um antioxidante secundário selecionado do grupo que consiste em um antioxidante de fósforo e um antioxidante de enxofre,
- 5
- 10 sendo que o negro de fumo é aquele que apresenta uma altura média laminada L_c de pelo menos 2 nm na direção do eixo C de um plano laminar em seu cristalito.
2. Composição de borracha acrílica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o negro de fumo é negro de acetileno.
- 15
3. Composição de borracha acrílica de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o antioxidante primário é um antioxidante de amina.
4. Composição de borracha acrílica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o antioxidante primário é 4,4'- α,α -dimetilbenzildifenilamina, e o antioxidante secundário é pelo menos um membro selecionado do grupo que consiste em fosfito de tris(nonilfenila), fosfito de tri-isodecila e tiodipropionato de dilaurila.
- 20
5. Composição de borracha acrílica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a borracha acrílica contendo grupo carboxila é uma borracha acrílica contendo grupo carboxila obtenível por meio de copolimerização de um ácido graxo insaturado contendo grupo carboxila com um monômero insaturado, de tal modo que o ácido graxo insaturado contendo grupo carboxila seja em uma proporção de 0,1 a 20% em massa.
- 25
- 30 6. Composição de borracha acrílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que adicionalmente contém pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em

2-mercaptobenzimidazol,
2-mercaptometilbenzimidazol e
4,5-mercaptometilbenzimidazol.

5 7. Composição de borracha acrílica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que adicionalmente contém um vulcanizador.

8. Composição de borracha acrílica, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o vulcanizador é 2,2-bis[4-(4-aminofenóxi)fenil]propano.

10 9. Borracha vulcanizada, caracterizada pelo fato de que é obtida por meio de vulcanização da composição de borracha acrílica, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

10. Borracha vulcanizada, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que apresenta um alongamento na ruptura de pelo menos 100% em um teste de tração após exposição a 200° C por 7 dias de acordo com JIS K6257.

11. Mangueira de borracha, caracterizada pelo fato de que compreende a borracha vulcanizada, como definida na reivindicação 9 ou 10.

20 12. Artigo de selagem, caracterizado pelo fato de que compreende a borracha vulcanizada, como definida na reivindicação 9 ou 10.

13. Isolador de vibração de borracha, caracterizado pelo fato de que compreende a borracha vulcanizada, como definida na reivindicação 9 ou 10.