



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 384**

51 Int. Cl.:

C08L 33/08 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/3442 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08704097 .8**

96 Fecha de presentación : **29.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2159263**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54

Título: **Composición de caucho acrílico y vulcanizados de la misma.**

30

Prioridad: **28.06.2007 JP 2007-170799**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2011

73

Titular/es:
DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-8338, JP

72

Inventor/es: **Yamagishi, Uichiro;**
Miyauchi, Toshiaki y
Abe, Yasushi

74

Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho acrílico y vulcanizados de la misma.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de caucho acrílico excelente en el equilibrio de diversas propiedades físicas con la que se lleva a cabo fácilmente la operación de incorporación por mezclado y amasado, y un producto vulcanizado de la misma.

10

Técnica anterior

Una composición de caucho acrílico que es excelente en resistencia al calor y resistencia a aceites se ha usado ampliamente como una parte de tubo flexible o un artículo de sellado en un compartimento del motor de un automóvil. Sin embargo, junto con controles de emisión de gases de escape, una tendencia hacia mayor potencia de salida de motores, etc., en los últimos años, las condiciones bajo las que se usa una parte de tubo flexible o un componente de sellado se están siendo más rigurosas, y se desea una que tenga una mayor resistencia al calor.

15

Adicionalmente se requiere que un componente de tubo flexible tal y un componente de sellado tengan propiedades físicas tales como propiedades físicas en estado normal y deformación permanente por compresión. Además, en los últimos años, con el fin de mejorar la productividad, se ha deseado la reducción de la prevulcanización con el fin de mejorar la tasa de vulcanización y la productividad.

20

Como composición de caucho acrílico que satisfaga tales requisitos se conoce una que contiene un grupo carboxi como sitio reticulable (por ejemplo, documento de patente 1)

25

En la vulcanización de una composición de caucho acrílico que contiene grupos carboxi como sitio reticulable, la vulcanización de diaminas se considera generalmente como preferida en vista de las propiedades físicas requeridas de un producto vulcanizado. Particularmente se sabe que como acelerador de la vulcanización es eficaz la 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina o su sal (por ejemplo, documento de patente 2).

30

Un acelerador de la vulcanización tal es para mejorar diversas propiedades físicas de una composición de caucho acrílico; sin embargo, sus efectos de mejora todavía son insuficientes. Particularmente, la 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina es un compuesto líquido fuertemente básico y es difícil de manipular, y es de trabajabilidad problemática de forma que el amasado por un molino de rodillos abiertos se realiza difícilmente. Además, las sales de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina son normalmente líquidas, pero son delicuescentes aunque sean sólidas y, por consiguiente, son problemáticas en la trabajabilidad del mismo modo que el compuesto anterior. Además, todavía es insuficiente el equilibrio de propiedades físicas en estado normal, deformación permanente por compresión, resistencia al calor, etc., de una composición de caucho acrílico que va a obtenerse.

35

40

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

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

45 Divulgación de la invención**Objeto que va a llevarse a cabo por la invención**

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho acrílico excelente en el equilibrio de las propiedades de vulcanización, la reducción en la prevulcanización, las propiedades mecánicas del caucho, la deformación permanente por compresión, la resistencia al calor, etc., con la que se lleva a cabo fácilmente la operación de incorporación por mezclado y amasado, y un producto vulcanizado de la misma.

50

Medios para llevar a cabo el objeto

55

Es decir, la presente invención proporciona lo siguiente.

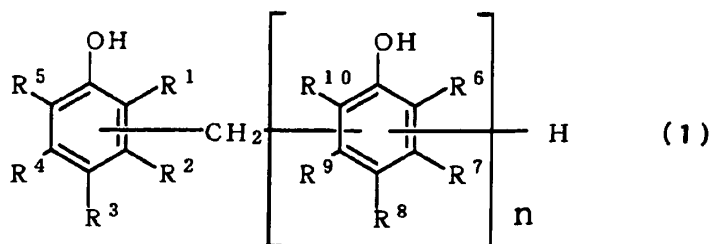
(1) Una composición de caucho acrílico que comprende un caucho acrílico que contiene grupos carboxi, y por 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxi, de 0,1 a 2,0 partes en masa de una sal de resina de fenol de novolaca de un compuesto de diazabicicloalqueno, y de 0,1 a 4,5 partes en masa de un compuesto de poliamina.

60

(2) La composición de caucho acrílico según (1) anterior, en la que el compuesto de diazabicicloalqueno es al menos un compuesto seleccionado de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina y 2,3,4,6,7,8-hexahidropirrol(1,2-a)pirimidina.

65

(3) La composición de caucho acrílico según (1) o (2) anterior, en la que la resina de fenol de novolaca es una representada por la siguiente fórmula (1):



en la que cada uno de R^1 a R^{10} , que son independientes entre sí, es H, OH, $(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (en la que $m=0$ a 20) o Ph, siempre que Ph sea un anillo de benceno.

(4) La composición de caucho acrílico según uno cualquiera de (1) a (3) anterior, en la que el compuesto de poliamina es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una poliamina aromática y una poliamina alifática.

(5) La composición de caucho acrílico según uno cualquiera de (1) a (3) anterior, en la que el compuesto de poliamina es una poliamina aromática representada por la siguiente fórmula (2):



en la que M es O, S, SO_2 , CONH o O-R-O, siempre que R en O-R-O sea Ph, Ph-Ph, $\text{Ph}-\text{SO}_2-\text{Ph}$, $(\text{CH}_2)_m$ ($m=3$ a 5), $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CX}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$ (X es H o F) o $(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)$, siempre que Ph sea un anillo de benceno.

(6) La composición de caucho acrílico según uno cualquiera de (1) a (3) anterior, en la que el compuesto de poliamina es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 1,3-bis(4-aminofenoxi)-2,2-dimetilpropano, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)pentano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, bis(4-3-aminofenoxi)fenilsulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano, éter 3,4'-diaminodifenílico, éter 4,4'-diaminodifenílico, 4,4'-diaminobenzanilida, bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, hexametildiamina, carbamato de hexametildiamina, N,N'-dicinamiliden-1,6-hexanodiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

(7) Un producto vulcanizado obtenido vulcanizando la composición de caucho acrílico como se define en uno cualquiera de (1) a (6) anteriores.

(8) Un tubo flexible de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en (7) anterior.

(9) Un artículo de sellado que comprende el producto vulcanizado como se define en (7) anterior.

(10) Un aislante de la vibración de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en (7) anterior.

(11) Un tubo de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en (7) anterior.

(12) Un componente de correa de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en (7) anterior.

(13) Un caucho de recubrimiento de alambre que comprende el producto vulcanizado como se define en (7) anterior.

(14) Un maletero para un automóvil que comprende el producto vulcanizado como se define en (7) anterior.

Efectos de la invención

La composición de caucho acrílico y el producto vulcanizado de la misma de la presente invención son excelentes en el equilibrio de las propiedades de vulcanización, la reducción en la prevulcanización, las propiedades mecánicas del caucho, la deformación permanente por compresión y la resistencia al calor, y la operación de incorporación por mezclado y amasado se lleva a cabo fácilmente con ellas.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La composición de caucho acrílico se obtiene amasando un caucho acrílico que contiene grupos carboxi, una sal de resina de fenol de novolaca de un compuesto de diazabicicloalqueno y un compuesto de poliamina.

El caucho acrílico que contiene grupos carboxi puede obtenerse copolimerizando un monómero insaturado tal como un éster alquílico de ácido acrílico con un ácido graso insaturado que contiene grupos carboxi mediante un procedimiento conocido tal como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en disolución o polimerización en masa.

El éster alquílico de ácido acrílico puede ser, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo o acrilato de 2-

etilhexilo.

Además, como éster alquílico de ácido acrílico puede usarse, por ejemplo, acrilato de n-decilo, acrilato de n-dodecilo, acrilato de n-octadecilo, acrilato de cianometilo, acrilato de 1-cianoetilo, acrilato de 2-cianoetilo, acrilato de 1-cianopropilo, acrilato de 2-cianopropilo, acrilato de 3-cianopropilo, acrilato de 4-cianobutilo, acrilato de 6-cianohexilo, acrilato de 2-etil-6-cianohexilo o acrilato 8-cianooctilo.

Además, como éster alquílico de ácido acrílico puede usarse, por ejemplo, un éster alcoxialquílico de ácido acrílico tal como acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-(n-propoxi)etilo, acrilato de 2-(n-butoxi)etilo, acrilato de 3-metoxipropilo, acrilato de 3-etoxipropilo, acrilato de 2-(n-propoxi)propilo o acrilato de 2-(n-butoxi)propilo.

Además, como éster alquílico de ácido acrílico puede usarse, por ejemplo, un éster de ácido acrílico fluorado tal como (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluoroetilo, (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluoropropilo, (met)acrilato de 1,1,5-trihidroperfluoroheptilo, (met)acrilato de 1,1,2,2-tetrahidroperfluoropropilo, (met)acrilato de 1,1,7-trihidroperfluoroheptilo, (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo o (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluorodecilo; un éster de ácido acrílico que contiene grupos hidroxilo tal como (met)acrilato de 1-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo o (met)acrilato de hidroxietilo; un éster de ácido acrílico que contiene grupos amino terciarios tales como (met)acrilato de dietilaminoetilo o (met)acrilato de dibutilaminoetilo; o un metacrilato tal como metacrilato de metilo o metacrilato de octilo.

Como éster alquílico de ácido acrílico, uno de estos monómeros puede usarse solo, o dos o más monómeros pueden usarse en combinación.

El ácido graso insaturado que contiene grupos carboxi no está particularmente limitado. Puede ser, por ejemplo, un ácido carboxílico insaturado tal como ácido acrílico o metacrílico; un ácido dicarboxílico insaturado alifático tal como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o ácido citracónico; o un monoéster de ácido dicarboxílico insaturado alifático tal como malato de monometilo, malato de monoetilo, malato de mono-n-propilo, malato de monoisopropilo, malato de mono-n-butilo, malato de monoisobutilo, fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de mono-n-propilo, fumarato de monoisopropilo, itaconato de monometilo, itaconato de mono-n-propilo, citraconato de mono-n-propilo, citraconato de mono-n-butilo o citraconato de monoisobutilo. Uno de estos compuestos puede usarse solo, o dos o más monómeros pueden usarse en combinación.

El ácido graso insaturado que contiene grupos carboxi se copolimeriza preferentemente de manera que esté en una proporción del 0,1 al 20% en masa, preferentemente del 0,1 al 10% en masa, en el caucho acrílico que contiene grupos carboxi obtenible, por lo que mejorarán las propiedades de vulcanización del caucho acrílico que contiene grupos carboxi.

Con el caucho acrílico que contiene grupos carboxi puede reticularse un monómero reticulable distinto del éster alquílico de ácido acrílico, u otro monómero copolimerizable, dependiendo del fin particular dentro de un intervalo que no altera los efectos de la presente invención.

El monómero reticulable distinto del éster alquílico de ácido acrílico puede ser, por ejemplo, un compuesto que contiene grupos ácido carboxílico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-pentenoico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, un compuesto que contiene grupos epoxi tal como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter alilglicídico o éter metarilglicídico; o un compuesto que contiene cloro activo tal como éter 2-cloroetilvinílico, acrilato de 2-cloroetilo, cloruro de vinilbencilo, cloroacetato de vinilo o cloroacetato de alilo. Uno de estos compuestos puede usarse solo, o dos o más monómeros pueden usarse en combinación.

Con respecto a la cantidad de un monómero reticulable tal, preferentemente se copolimeriza de manera que esté en una proporción del 0,1 al 20% en masa, preferentemente del 0,1 al 10% en masa, en el caucho acrílico que contiene grupos carboxi obtenible.

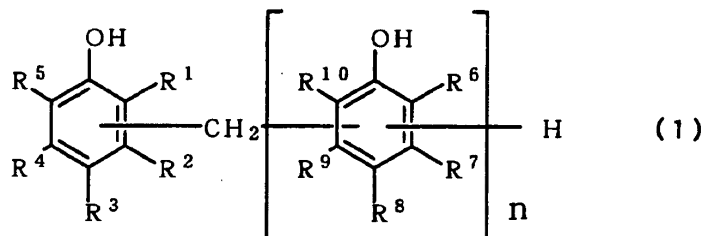
El monómero copolimerizable anterior puede ser, por ejemplo, una alquilvinilcetona tal como metilvinilcetona; un éter vinílico o alílico tal como éter viniletílico o éter alilmetílico; un compuesto aromático de vinilo tal como estireno, α -metilestireno, cloroestireno, viniltolueno o vinilnaftaleno; un vinilnitrilo tal como acrilonitrilo o metacrilonitrilo; o un compuesto etilénicamente insaturado tal como acrilamida, acetato de vinilo, etileno, propileno, butadieno, isopreno, pentadieno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, propionato de vinilo o un fumarato de alquilo.

Con respecto a la cantidad de otros monómeros copolimerizables tales, preferentemente se copolimeriza de manera que esté en una proporción del 0,1 al 20% en masa, preferentemente del 0,1 al 10% en masa, en el caucho acrílico que contiene grupos carboxi obtenible.

El compuesto de diazabicicloalqueno es un compuesto que tiene una estructura de diazabicicloalqueno. Puede ser, por ejemplo, 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido[1,2-a]azepina (también denominado en lo sucesivo 1,8-

diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), 2,3,4,6,7,8-hexahidropirrol(1,2-a)pirimidina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, o un compuesto que tiene un sustituyente en un átomo de carbono y/o un átomo de nitrógeno del esqueleto de base de un compuesto tal.

- 5 La resina de fenol de novolaca puede obtenerse por la siguiente fórmula (1). Puede ser, por ejemplo, una resina de novolaca de fenol, una resina de novolaca de alquilfenol, una resina de novolaca de cresol o una resina de novolaca de bisfenol A. Entre ellas se prefiere una resina de novolaca de fenol en vista del coste.



- 10 en la que cada uno de R^1 a R^{10} , que son independientes entre sí, es H, OH, $(CH_2)_mCH_3$ (en la que $m=0$ a 20) o Ph, siempre que Ph sea un anillo de benceno.

- 15 La sal de resina de fenol de novolaca de un compuesto de diazabicycloalqueno puede obtenerse mezclando el compuesto de diazabicycloalqueno anterior con una resina de fenol de novolaca. Mediante el mezclado anterior, el protón migrará del grupo fenol de la resina de fenol de novolaca al átomo de nitrógeno del compuesto de diazabicycloalqueno, por lo que se obtendrá una sal de resina de fenol de novolaca de un compuesto de diazabicycloalqueno que está en un estado iónico. El compuesto de diazabicycloalqueno y la resina de fenol de novolaca se mezclan en una proporción de preferentemente 10:90 a 90:10, más preferentemente de 20:80 a 70:30, como se calcula como masa.

- 20 La reacción de vulcanización suficiente requerida del caucho acrílico que contiene grupos carboxi puede llevarse a cabo con excelente trabajabilidad mezclando la sal de resina de fenol de novolaca de un compuesto de diazabicycloalqueno en una cantidad de 0,1 a 2,0 partes en masa, preferentemente de 0,2 a 1,4 partes en masa, por 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxi. Por tanto, pueden mejorarse las propiedades mecánicas y la deformación permanente por compresión a alta temperatura de la composición de caucho acrílico obtenible.

- 25 El compuesto de poliamina es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una poliamina aromática y una poliamina alifática.

30 El compuesto de poliamina aromático es un compuesto representado por la siguiente fórmula (2)



- 35 en la que M es uno de O, S, SO_2 , CONH y O-R-O, siempre que R en O-R-O sea Ph, Ph-Ph, $Ph-SO_2-Ph$, $(CH_2)_m$ ($m=3$ a 5), $Ph-CH_2-C(CX_3)_2-CH_2-Ph$ (X es H o F) o $(CH_2)C(CH_3)_2(CH_2)$, y Ph sea un anillo de benceno.

- 40 El compuesto de poliamina aromática representado por la fórmula (2) puede ser, por ejemplo, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 1,3-bis(4-aminofenoxi)-2,2-dimetilpropano, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)pentano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, bis(4-3-aminofenoxi)fenilsulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano, éter 3,4'-diaminodifenílico, éter 4,4'-diaminodifenílico, 4,4'-diaminobenzanilida o bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona.

- 45 El compuesto de poliamina alifática no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, hexametildiamina, carbamato de hexametildiamina, N,N'-dicinamiliden-1,6-hexanodiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Como compuesto de poliamina, uno de estos compuestos puede usarse solo, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

- 50 La cantidad del compuesto de poliamina es de 0,1 a 4,5 partes en masa, preferentemente de 0,6 a 1,5 partes en masa, por 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxi. Con una cantidad tal puede llevarse a cabo la reacción de vulcanización suficiente requerida del caucho acrílico que contiene grupos carboxi, y pueden mejorarse las propiedades mecánicas y la deformación permanente por compresión a alta temperatura de la composición de caucho acrílico obtenible.

A la composición de caucho acrílico puede añadirse un agente de carga, un agente de refuerzo, un plastificante, un antioxidante, un estabilizador, un lubricante, etc., para la formación y la vulcanización, dependiendo del fin de uso en el uso práctico.

Como agente de carga y agente de refuerzo pueden usarse un agente de carga y un agente de refuerzo que normalmente se usan para un caucho, y no están particularmente limitados. Por ejemplo, pueden mencionarse negro de carbón, negro de acetileno, un anhídrido silícico tal como sílice o carbonato cálcico tratado superficialmente. Un agente de carga y un agente de refuerzo tales pueden usarse solos o en combinación como una mezcla de dos o más de ellos.

La cantidad del agente de carga o del agente de refuerzo es, en total, preferentemente de 10 a 100 partes en masa, más preferentemente de 30 a 80 partes en masa, por 100 partes en masa de la composición de caucho acrílico.

Como plastificante pueden usarse diversos plastificantes que se usan normalmente para un caucho, y no está particularmente limitado. Por ejemplo, pueden mencionarse un plastificante de éster o un plastificante de éter tal como polioxietilenéter. Tales plastificantes pueden usarse solos o en combinación como una mezcla de dos o más de ellos. La cantidad de plastificante es preferentemente hasta aproximadamente 50 partes en masa, más preferentemente como máximo 30 partes en masa, por 100 partes en masa de la composición de caucho acrílico.

Como antioxidante puede usarse un antioxidante que se usa normalmente para un caucho, y no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede mencionarse un antioxidante tal como un tipo de amina, un tipo de imidazol, una sal metálica de ácido carbámico, un tipo de fenol, un tipo de fósforo, un tipo de azufre o cera. La cantidad del antioxidante es preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, más preferentemente de 0,5 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa de la composición de caucho acrílico.

El componente de caucho en la composición de caucho acrílico comprende el caucho acrílico que contiene grupos carboxi como componente principal, y además del caucho acrílico que contiene grupos carboxi, si el caso lo requiere, puede incorporarse un caucho natural, o un caucho sintético tal como IIR, BR, NBR, HNBR, CR, EPDM, FKM, Q, CSM, CO, ECO o CM. Las abreviaturas de tales cauchos sintéticos son según ISO1329.

La composición de caucho acrílico de la presente invención se produce incorporando por mezclado y mezclando los constituyentes anteriores, y su procedimiento es por medio de un medio conocido. Por ejemplo, el mezclado se lleva a cabo usando una máquina de mezcla tal como una mezcladora Banbury o un molino de rodillos, preferentemente de 10 a 80°C, preferentemente durante 3 a 30 minutos. Además, cuando se obtiene un producto vulcanizado a partir de la composición de caucho acrílico de la presente invención, se usa un medio conocido. Es decir, si la composición de caucho acrílico de la presente invención se amasa, moldea y vulcaniza, las máquinas y condiciones adaptadas para esto son aquellas convencionalmente usadas en el campo del caucho.

La composición de caucho acrílico y su producto vulcanizado se usan particularmente para tubos flexibles de caucho, artículos de sellado tales como juntas y retenes, y componentes aislantes de la vibración. Ejemplos específicos de los tubos flexibles de caucho incluyen un tubo flexible del enfriador de aceite de la transmisión, un tubo flexible del enfriador de aceite del motor, un tubo flexible del refrigerador intermedio del turbo, un tubo flexible del conducto de aire del turbo, un tubo flexible de la dirección asistida, un tubo flexible del aire caliente, un tubo flexible del radiador y un tubo flexible del turbocargador diesel; tubos flexibles para un sistema de aceite y un sistema de combustible que incluye un sistema a alta presión, y un tubo flexible del sistema de drenaje en otras máquinas industriales y máquinas de construcción.

Ejemplos específicos de los artículos de sellado incluyen una junta de la cubierta de la culata del motor, una junta del cárter de aceite, un retén de aceite, un retén de junta labiada, una junta tórica, una junta de sellado de la transmisión, una junta de sellado de un cigüeñal o un árbol de levas, vástago de válvula, una junta de la dirección asistida, una junta de recubrimiento de correas, un material para maletero para CVJ o R&P.

Ejemplos de un aislante de la vibración de caucho incluyen una polea del amortiguador, un cojín del soporte central, un cojinete de suspensión y una bancada del motor.

Particularmente, la composición de caucho acrílico y su producto vulcanizado de la presente invención tienen excelentes propiedades mecánicas y también tienen excelente resistencia al frío, resistencia a aceites y resistencia al calor, de manera que pueden usarse bastante adecuadamente como tubos flexibles de caucho para automóviles o como productos de sellado del aceite tales como juntas, que últimamente tienden a usarse en un entorno más agresivo.

Una estructura de un tubo flexible de caucho puede ser un tubo flexible sencillo obtenido a partir de la composición de caucho acrílico de la presente invención. Además, dependiendo de la aplicación, puede aplicarse a un tubo flexible compuesto en el que un caucho sintético distinto de la composición de caucho acrílico de la presente invención, por ejemplo, un caucho fluorado, un caucho acrílico modificado con flúor, un caucho Hydrin, CSM, CR, NBR o un caucho de etileno/propileno se usa para la capa interna, una capa intermedia o una capa externa, en

combinación con una capa que comprende la composición de caucho acrílico de la presente invención.

Además, dependiendo de las propiedades requeridas para un tubo flexible de caucho, también es posible proveer un producto intermedio o la capa exterior del tubo flexible de caucho de una fibra de refuerzo o un alambre, como se realiza generalmente comúnmente.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora en más detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no está limitada ni mucho menos a tales ejemplos.

<Preparación de caucho acrílico que contiene grupos carboxi>

Se amasaron 100 partes en masa de un caucho acrílico (DENKA ER-A403 fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 1 parte en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa de 4,4-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, 50 partes en masa de negro de carbón (FEF; nº 609 fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd.), 0,3 partes en masa de estearilamina y 1 parte en masa de parafina líquida usando un rodillo de 8 pulgadas (20 cm) para obtener un caucho acrílico que contiene grupos carboxi.

Ejemplo 1

A 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxi se añadieron 1,0 parte en masa de 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano y 0,7 partes en masa de una sal de resina de fenol de novolaca de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido[1,2-a]azepina para obtener una composición de caucho acrílico.

La composición de caucho acrílico así obtenida se evaluó con respecto a un tiempo de prevulcanización (t_5) a una temperatura de prueba de 125°C usando un rotor con forma en L según JIS K6300.

<Vulcanización>

La composición de caucho acrílico así obtenida se sometió a tratamiento térmico a 170°C durante 20 minutos usando un prensa eléctricamente calentada para obtener un producto vulcanizado primario. El producto vulcanizado primario así obtenido se sometió adicionalmente a tratamiento térmico a 170°C en un horno de engranajes durante 4 horas para obtener un producto vulcanizado secundario.

El producto vulcanizado primario y el producto vulcanizado secundario se evaluaron con respecto al módulo al 100%, la resistencia a la tracción y el alargamiento según JIS K6251 y también se evaluaron con respecto a la dureza usando un durómetro según JIS K6253.

Además, el producto vulcanizado secundario así obtenido se evaluó con respecto a la deformación permanente por compresión a 150°C durante 70 horas según JIS K6262.

Ejemplos 2 a 5 y Ejemplos comparativos 1 a 8

Se obtuvieron una composición de caucho acrílico, un producto vulcanizado primario y un producto vulcanizado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 1 basándose en las cantidades de incorporación por mezclado (parte(s) en masa) como se muestra en la Tablas 1 y 2, y se evaluó del mismo modo que en el Ejemplo 1.

TABLA 1

			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Caucho acrílico que contiene grupos carboxi			100	100	100	100	100
2,2-Bis[4-(4-amino-fenoxi)fenil]propano			1,0	1,0	1,0	0,6	1,5
Sal de resina de fenol de novolaca de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina			0,7	0,2	1,4	0,4	0,4
Seguridad de procesamiento (tiempo de prevulcanización)	MLt5 (125°C)	min	13,6	18,2	11,2	13,1	15,4
Propiedades físicas del producto vulcanizado primario	Módulo al 100%	MPa	3,6	3,3	4,4	3,9	3,2
	Resistencia a la tracción	MPa	10,1	9,9	10,6	10,4	8,8
	Alargamiento	%	304	322	264	311	330
	Dureza	Shore A	58	58	58	58	57
Propiedades físicas del producto vulcanizado secundario	Módulo al 100%	MPa	5,9	5,9	6,2	4,9	6,7
	Resistencia a la tracción	MPa	11,3	11,3	11,6	10,9	11,8
	Alargamiento	%	175	176	172	188	164
	Dureza	Shore A	67	68	68	68	68
Deformación permanente por compresión	CS (150°C×70h)	%	16	17	18	15	19
Forma del acelerador de la vulcanización			En polvo	En polvo	En polvo	En polvo	En polvo

TABLA 2

	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8
Caucho acrílico que contiene grupos carboxi	100	100	100	100	100	100	100	100
2,2-Bis[4-(4-amino-fenoxi)fenil]propano	1,2	1,0	1,0	0,05	3,0	1,0	1,0	1,0
2,3,4,6,7,8,9,10-Octahidropirrimido(1,2-a)azepina	0,4	-	-	-	-	-	-	-
Sal de resina de fenol de novolaca de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirrimido(1,2-a)azepina	-	0,05	3,0	0,4	0,4	-	-	-
2-Etilhexanoato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirrimido(1,2-a)azepina	-	-	-	-	-	1,2	-	-
p-Toluenosulfonato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirrimido(1,2-a)azepina	-	-	-	-	-	-	1,4	-
Fenolato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirrimido(1,2-a)azepina							-	1,0
Seguridad de procesamiento (tiempo de prevulcanizado)	8,1	No vulcanizado			33,4	8,3	No vulcanizado	
Propiedades físicas del producto vulcanizado primario	3,7				4,8	3,8		
	11,2				13,2	10,6		
	225				193	234		
	58	No vulcanizado			58	57	No vulcanizado	
Propiedades físicas del producto vulcanizado secundario	5,3				4,9	5,5		
	12,6				13,6	11,1		
	121				86	144		
	66	CS (150°Cx70h)			68	66		
Deformación permanente por compresión	23				89	25		
Forma del acelerador de la vulcanización	Líquido	En polvo			En polvo		Sólido	Líquido
							delicuescente	viscoso

La sal de resina de fenol de novolaca de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina, que es un acelerador de la vulcanización usado en los ejemplos, es un sólido en polvo que no es deliquescente y, por tanto, se pesó mediante una espátula en el momento de la pesada. Además, como no hay labio superficial entre el caucho acrílico que contiene grupos carboxi y un rodillo de amasado, el amasado mediante un rodillo se llevó fácilmente a cabo. En los ejemplos, la operación de incorporación por mezclado y amasado se llevó fácilmente a cabo en la producción de la composición de caucho acrílico.

En el Ejemplo comparativo 7, cuando los compuestos se amasaron usando un rodillo de 8 pulgadas (20 cm), el p-toluenosulfonato de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina se aglomeró y no puso dispersarse en el caucho acrílico que contiene grupos carboxi, por lo que no pudo obtenerse un producto vulcanizado uniforme.

Aplicabilidad industrial

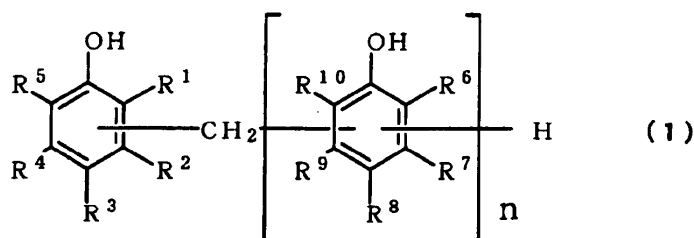
La composición de caucho acrílico y su producto vulcanizado de la presente invención tienen excelentes propiedades mecánicas y también tienen excelente resistencia al frío, resistencia a aceites y resistencia al calor, de manera que son muy útiles como tubos flexibles de caucho para automóviles, o como productos de sellado de aceite tales como juntas, que últimamente tienden a usarse en un entorno más agresivo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho acrílico que comprende un caucho acrílico que contiene grupos carboxi, y por 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxi, de 0,1 a 2,0 partes en masa de una sal de resina de fenol de novolaca de un compuesto de diazabiccicloalqueno y de 0,1 a 4,5 partes en masa de un compuesto de poliamina.

2. La composición de caucho acrílico según la reivindicación 1, en la que el compuesto de diazabiccicloalqueno es al menos un compuesto seleccionado de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido(1,2-a)azepina y 2,3,4,6,7,8-hexahidropirrol(1,2-a)pirimidina.

3. La composición de caucho acrílico según la reivindicación 1 ó 2, en la que la resina de fenol de novolaca es una representada por la siguiente fórmula (1):



en la que cada uno de R^1 a R^{10} , que son independientes entre sí, es H, OH, $(CH_2)_mCH_3$ (en la que $m=0$ a 20) o Ph, siempre que Ph sea un anillo de benceno.

4. La composición de caucho acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto de poliamina es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una poliamina aromática y una poliamina alifática.

5. La composición de caucho acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto de poliamina es una poliamina aromática representada por la siguiente fórmula (2):



en la que M es O, S, SO_2 , CONH o O-R-O, siempre que R en O-R-O sea Ph, Ph-Ph, Ph- SO_2 -Ph, $(CH_2)_m$ (en la que $m=3$ a 5), Ph- CH_2 -C(CX₃)₂- CH_2 -Ph (X es H o F) o $(CH_2)C(CH_3)_2(CH_2)$, siempre que Ph sea un anillo de benceno.

6. La composición de caucho acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto de poliamina es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 1,3-bis(4-aminofenoxi)-2,2-dimetilpropano, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)pentano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, bis(4-3-aminofenoxi)fenilsulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano, éter 3,4'-diaminodifenílico, éter 4,4'-diaminodifenílico, 4,4'-diaminobenzanilida, bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, hexametildiamina, carbamato de hexametildiamina, N,N'-dicinamildien-1,6-hexanodiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

7. Un producto vulcanizado obtenido vulcanizando la composición de caucho acrílico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Un tubo flexible de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en la reivindicación 7.

9. Un artículo de sellado que comprende el producto vulcanizado como se define en la reivindicación 7.

10. Un aislante de la vibración de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en la reivindicación 7.

11. Un tubo de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en la reivindicación 7.

12. Un componente de correa de caucho que comprende el producto vulcanizado como se define en la reivindicación 7.

13. Un caucho de recubrimiento de alambre que comprende el producto vulcanizado como se define en la reivindicación 7.

14. Un maletero para un automóvil que comprende el producto vulcanizado como se define en la reivindicación 7.