

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 733**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/08** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)  
**C08K 5/18** (2006.01)  
**C08K 5/37** (2006.01)  
**C08K 5/372** (2006.01)  
**C08K 5/524** (2006.01)  
**C09K 3/10** (2006.01)  
**F16L 11/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2008 E 08753061 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **03.03.2010 EP 2159264**

54 Título: **Composición de caucho acrílico, caucho vulcanizado a partir de ésta y su utilización**

30 Prioridad:

**22.05.2007 JP 2007135464**  
**23.01.2008 JP 2008012158**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.02.2013**

73 Titular/es:

**DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA**  
**(100.0%)**  
**1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME,**  
**CHUO-KU**  
**TOKYO 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**MIYAUCHI, TOSHIAKI y**  
**ABE, YASUSHI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 394 733 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de caucho acrílico, caucho vulcanizado a partir de ésta y su utilización

5 **Campo técnico**

La presente invención se relaciona con una composición de caucho acrílico que tiene resistencia al calor mejorada y con un caucho vulcanizado de la misma y sus aplicaciones.

10 **Técnica anterior**

EE.UU. 2002031910 describe una composición elastomérica acrílica.

15 Junto con un gran tamaño y una superior funcionalización de las máquinas industriales, se requiere que los componentes de caucho que se han de usar para tales máquinas tengan una mayor resistencia térmica o durabilidad. En particular, incluso cuando se emplean bajo condiciones de alta temperatura, se requiere que tengan suficiente durabilidad, de tal forma que puedan ser usados continuamente durante un tiempo prolongado.

20 En el espacio de un motor de un automóvil, la temperatura se eleva debido al calor generado por el motor. Por lo tanto, para un manguito de caucho o similar para uso en el espacio de un motor de un automóvil, se ha utilizado uno preparado usando un caucho acrílico excelente en cuanto a resistencia térmica y resistencia a los aceites como materia prima y que tiene dicha materia prima vulcanizada. Sin embargo, debido a los controles de emisión de gases de escape, a una tendencia hacia una mayor potencia generada del motor, etc. en los últimos años, las condiciones térmicas en el espacio de un motor se han vuelto más severas, y se requiere que el manguito de caucho para uso en  
25 en el mismo tenga una resistencia térmica mayor que nunca.

Como medio para mejorar la resistencia térmica de dicho manguito de caucho, se conoce una técnica de mezcla de un negro de carbón específico con una composición de caucho acrílico (v.g., Documento de patente 1) o una técnica de mezcla de antioxidantes específicos en combinación (v.g., Documento de patente 2).

30 Documento de patente 1: JP-A-2000-248139  
Documento de patente 2: JP-A-2002-302576

35 **Descripción de la invención**

**Objetivo que se ha de conseguir mediante la invención**

La presente invención está destinada a proporcionar una composición de caucho acrílico mediante la cual, cuando se vulcaniza, es posible obtener un caucho vulcanizado excelente en cuanto a resistencia térmica, especialmente  
40 con pocos cambios en el alargamiento a la ruptura (AR) y en la dureza bajo condiciones de calentamiento, y dicho caucho vulcanizado.

**Medios para conseguir el objetivo**

45 La presente invención proporciona lo siguiente.

1. Una composición de caucho acrílico que incluye un caucho acrílico que contiene grupos carboxilo y, por 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxilo, de 10 a 100 partes en masa de negro de carbón, de 0,1 a 15 partes en masa de al menos un antioxidante primario seleccionado entre el  
50 grupo consistente en un antioxidante amina y un antioxidante fenólico y de 0,1 a 15 partes en masa de al menos un antioxidante secundario seleccionado entre el grupo consistente en un antioxidante de fósforo y un antioxidante de azufre, donde el negro de carbón es uno que tiene una altura laminada media Lc de al menos 2 nm en la dirección del eje C de un plano laminar en su cristalito.
2. La composición de caucho acrílico según el anterior punto 1, donde el negro de carbón es negro de acetileno.
3. La composición de caucho acrílico según cualquiera de los anteriores puntos 1 ó 2, donde el antioxidante primario es un antioxidante amina.
4. La composición de caucho acrílico según cualquiera de los anteriores puntos 1 a 3, donde el  
60 antioxidante primario es 4,4'- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencildifenilamina y el antioxidante secundario es al menos un miembro seleccionado entre el grupo consistente en fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de triisodecilo y tiodipropionato de dilaurilo.
5. La composición de caucho acrílico según cualquiera de los anteriores puntos 1 a 4, donde el caucho

acrílico que contiene grupos carboxilo es un caucho acrílico que contiene grupos carboxilo que se puede obtener por copolimerización de un ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo con un monómero insaturado de tal forma que el ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo esté en una proporción del 0,1 al 20% en masa.

6. La composición de caucho acrílico según cualquiera de los anteriores puntos 1 a 5, que además contiene al menos un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol y 4,5-mercaptometilbencimidazol.

7. La composición de caucho acrílico según cualquiera de los anteriores puntos 1 a 6, que además contiene un vulcanizador.

8. La composición de caucho acrílico según el anterior punto 7, donde el vulcanizador es 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano.

9. Un caucho vulcanizado obtenido vulcanizando la composición de caucho acrílico definida en cualquiera de los anteriores puntos 1 a 8.

10. El caucho vulcanizado según el anterior punto 9, que tiene un alargamiento a la ruptura de al menos el 100% en una prueba de tracción tras exposición a 200°C durante 7 días según JIS K6257.

11. Un manguito de caucho que incluye el caucho vulcanizado definido en los anteriores puntos 9 ó 10.

12. Un artículo de sellado que incluye el caucho vulcanizado definido en los anteriores puntos 9 ó 10.

13. Un aislante de vibración de caucho que incluye el caucho vulcanizado definido en los anteriores puntos 9 ó 10.

### Efecto de la invención

La presente invención proporciona una composición de caucho acrílico y un caucho vulcanizado que aseguran resistencia térmica, especialmente pocos cambios en el alargamiento a la ruptura (AR) y la dureza bajo condiciones de calentamiento del caucho vulcanizado.

### Mejor modo de realización de la invención

La composición de caucho acrílico incluye un caucho acrílico que contiene grupos carboxilo, un negro de carbón específico, un antioxidante primario específico y un antioxidante secundario específico.

El caucho acrílico que contiene grupos carboxilo es uno que se puede obtener copolimerizando un monómero insaturado, tal como un éster alquílico de ácido acrílico, con un ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo por un método conocido, tal como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en solución 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, se pueden usar, 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 de 8-cianoctilo.

Además, como éster alquílico de ácido acrílico, se puede usar, por ejemplo, un éster alcohalquílico 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, se pueden usar, por ejemplo, un éster del 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-tetrafluoroperfluoropropilo, (met)acrilato de 1,1,7-trihidroperfluoroheptilo, (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluoroctilo o (met)acrilato de 1,1-dihidroperfluorodecilo; un éster del 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 del ácido acrílico que contiene grupos amino terciario, tal 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, se prefieren, entre ellos, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo o el acrilato de isobutilo. Como éster alquílico de ácido acrílico, se puede usar uno de estos compuestos solo o se pueden usar dos o más monómeros en combinación.

El ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo no está particularmente limitado y 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, malato de monoisopropilo, fumarato de mono-n-butilo, itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de mono-n-propilo, citraconato de mono-n-propilo, citraconato de mono-n-butilo o citraconato de monoisobutilo. Se puede usar uno de estos compuestos solo o se pueden usar dos o más monómeros en combinación.

10 Como ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo, entre ellos, se prefieren el malato de mono-n-butilo, el malato de monoisobutilo, el fumarato de mono-n-butilo o el fumarato de monoisobutilo.

15 El ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo se copolimeriza preferiblemente con el monómero insaturado de tal forma que esté en una proporción del 0,1 al 20% en masa, preferiblemente del 0,1 al 10% en masa, en el caucho acrílico que contiene grupos carboxilo obtenible, mediante lo cual mejorarán las propiedades de vulcanización del caucho acrílico que contiene grupos carboxilo obtenible.

20 Con el caucho acrílico que contiene grupos carboxilo, se puede copolimerizar un monómero entrecruzable distinto del éster alquílico de ácido acrílico, u otro monómero copolimerizable, dependiendo del propósito particular en un rango que no altere los efectos de la presente invención.

25 El monómero entrecruzable distinto del éster alquílico de ácido acrílico puede ser, por ejemplo, un compuesto que contenga grupos ácido carboxílico, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido 2-pentenoico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico; un compuesto que contenga grupos epoxi, tal como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter o metaril glicidil éter; o un compuesto que contenga cloro activo, tal como 2-cloroetil vinil éter, acrilato de 2-cloroetil, cloruro de vinilbencilo, cloroacetato de vinilo o cloroacetato de alilo. Se puede usar uno de estos compuestos solo o se pueden usar dos o más monómeros en combinación.

30 Con respecto a la cantidad de dicho monómero entrecruzable, éste se copolimeriza preferiblemente de tal forma que esté en una proporción del 0,1 al 10% en masa en el caucho acrílico que contiene grupos carboxilo obtenible.

35 El monómero copolimerizable puede ser, por ejemplo, una alquivilinilcetona, tal como metilvinilcetona; un éter vinílico o alílico, tal como vinil etil éter o alil metil éter; un compuesto aromático de vinilo, tal como estireno,  $\alpha$ -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.

40 Con respecto a la cantidad de tales otros monómeros copolimerizables, éstos se copolimerizan preferiblemente de tal forma que estén en una proporción del 0,1 al 10% en masa, más preferiblemente del 1 al 7% en masa, en el caucho acrílico que contiene grupos carboxilo obtenible.

45 El negro de carbón es uno que se incorporará para mejorar la resistencia térmica de un caucho vulcanizado obtenible vulcanizando la composición de caucho acrílico, y se puede usar cualquiera de negro térmico o negro de acetileno preparado por un método de descomposición térmica, o negro de horno o negro de canal preparado por un método de combustión incompleta. Es uno que tiene una altura laminada media  $L_c$  de al menos 2 nm, preferiblemente de al menos 2,5 nm, en la dirección del eje C de un plano laminar en su cristalito, mediante lo cual se mejorará más la resistencia térmica de un caucho vulcanizado así obtenible. La  $L_c$  es preferiblemente de a lo sumo 50 nm. Entre dichos negros de carbón, se prefiere en particular el negro de acetileno obtenible por descomposición térmica de acetileno gaseoso, ya que tiene un notable progreso en la cristalización, mediante lo cual la estructura está altamente desarrollada, y el efecto de mejora de la resistencia térmica del caucho vulcanizado es grande. Aquí, se puede determinar la altura laminada media  $L_c$  en la dirección del eje C de un plano laminar en su cristalito por un método de difracción de rayos X, según se describe en "Carbon Black Handbook" (pp. 61-62, publicado por Carbon Black Association en 1995).

55 La cantidad de negro de carbón es de 10 a 100 partes en masa, preferiblemente de 20 a 80 partes en masa, más preferiblemente de 30 a 70 partes en masa, por 100 partes en masa del caucho acrílico. Si la cantidad supera las 100 partes en masa, la procesabilidad tiende a ser baja y es probable que se produzca chamuscamiento, o la temperatura de fragilización del producto vulcanizado tiende a ser elevada. Si la cantidad es inferior a 10 partes en masa, la resistencia a la tracción o el módulo del producto vulcanizado tienden a ser bajos.

60 El negro de carbón que se incorporará a la composición de caucho acrílico de la presente invención puede combinarse con al menos un tipo de otros negros de carbón en un rango que no altere el objetivo de la presente

invención.

El antioxidante primario es al menos un antioxidante seleccionado entre un antioxidante amina y un antioxidante fenólico, y es uno que se incorporará con objeto de mejorar la resistencia térmica, particularmente el alargamiento a la ruptura, de un caucho vulcanizado obtenible por vulcanización de la composición de caucho acrílico.

El antioxidante amina puede ser, por ejemplo, un antioxidante difenilamina, tal como difenilamina octilada, difenilamina dioctilada, 4,4'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina, p-(p-toluensulfonilamino)difenilamina, un producto de reacción de difenilamina con acetona, un producto de reacción de difenilamina con isobutileno, un producto de reacción de difenilamina con acetona y anilina o diversas difenilaminas alquiladas; un antioxidante p-fenilendiamina, tal como N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(3-metaloiloxi-2-hidroxiopropil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, una diaril-p-fenilendiamina mixta o fenilhexil-p-fenilendiamina; un antioxidante naftilamina, tal como fenil- $\alpha$ -naftilamina o fenil- $\beta$ -naftilamina; un antioxidante quinolina, tal como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina o 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina; o un producto condensado de otra amina aromática con una amina alifática o un producto condensado de butilaldehído con anilina. Se pueden usar solos o en combinación como una mezcla de dos o más de ellos.

Como antioxidante amina, se prefieren la 4,4'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina, la difenilamina octilada o la difenilamina dioctilada.

El antioxidante fenólico puede ser, por ejemplo, 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-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butil- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol, 2,4,6-tri-t-butilfenol, fenol estirenado, fenol alquilado, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, acrilato de 2-t-butil-6-(3'-t-butil-5'-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenilo o acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-butil-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilo.

Además, el antioxidante fenólico puede ser, por ejemplo, 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metilénbis(4-etil-6-t-butilfenol), 4,4'-metilénbis(2,6-di-t-butilfenol), 2,2'-metilénbis[6-(1-metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilénbis(4-metilciclohexil)-p-cresol], 2,2'-metilénbis(6- $\alpha$ -metilbencil-p-cresol), un alquilfenol polihídrico entrecruzado con metileno, éster glicólico de bis[ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-t-butilfenil)butírico], 4,4'-butilidénbis(6-t-butil-m-cresol), 2,2'-etilidénbis(4-sec-butil-6-t-butilfenol), 2,2'-etilidénbis(4,6-di-t-butilfenol), trietilenglicolbis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato], 1,6-hexanodiolbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,2'-dihidroxi-3,3'-( $\alpha$ -metilciclohexil)-5,5'-dimetildifenilmetano, 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxiaspiro(5,5)undecano, un bisfenol alquilado, un producto de reacción butilado de p-cresol con dicitlopentadieno o un bisfenol A polibutilado.

Además, el antioxidante fenólico puede ser, por ejemplo, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, isocianurato de 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo), un triéster de ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocínámico de 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-S-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona o tetrakis[propionato de metilén-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo)]metano.

Además, el antioxidante fenólico puede ser, por ejemplo, 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-o-cresol), sulfuro de bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo), 2,2-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2-tiodietilénbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], 2,4-bis[(octiltio)metil]-o-cresol, N,N'-hexametilénbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocínamida), 2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenciltio)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilanilino)-1,3,5-triazina, bis(ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfónico etil)calcio o éster dietílico de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato.

Como antioxidante fenólico, se prefieren el 2,6-di-t-butil-p-cresol, el 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol) o el 4,4'-tiobis(4-t-butil-m-cresol).

La cantidad de dichos antioxidantes primarios es, en total, de 0,1 a 15 partes en masa, preferiblemente de 0,5 a 10 partes en masa, en particular preferiblemente de 1 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa del caucho acrílico. Si la cantidad excede de 15 partes en masa, la resistencia a la tracción a la ruptura tras envejecimiento térmico tiende a ser baja y la deformación permanente por compresión tras envejecimiento térmico tiende a ser grande. Si la cantidad es inferior a 0,1 parte en masa, el alargamiento a la ruptura tras envejecimiento térmico tiende a ser pequeño.

El antioxidante secundario es al menos un antioxidante seleccionado entre un antioxidante de fósforo y un antioxidante de azufre y se incorporará para mejorar la resistencia al calor, particularmente el alargamiento a la

ruptura, de un caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho acrílico.

El antioxidante de fósforo puede ser, por ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfito de difenil-2-etilhexilo, fosfito de difenilisooctilo, fosfito de difenilisodecilo, fosfito de difeniltridecilo, fosfito de difenilnonilfenilo, hidrógeno fosfito de dibutilo, fosfito de 4,4-butilidenbis(3-metil-6-t-butilfenildidodecilo), fosfito de tris(2-etilhexilo), fosfito de triisodecilo, fosfito de tris(tridecilo), fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de tris(dinonilfenilo), difosfito de diisodecilo, difosfito de diisodecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, difosfito de bisnonilfenilpentaeritritol, fosfito de tris(4-oxi-2,5-di-t-dibutilfenilo), fosfito de tris(4-oxi-3,5-di-t-butilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), 1,1,3-tris(fosfito de 2-metil-4-ditridecilo-5-t-butilfenil)butano, fosfito de 2,2-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)octilo, difosfito de tetrafenildipropilenglicol, tetrafosfito de tetrafeniltetra(tridecil)pentaeritritol, 4,4'-butilidenbis(fosfito de 3-metil-6-t-butilditridecilo), fluorofosfito de 2,2'-etilidenbis(3-metil-6-t-butilfenol), fosfito de neopentanotetraíl cíclico-bis(octadecilo), fosfito de 4,4'-isopropilidendifenolalquilo (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), neopentanotetraíl cíclico-bis(fosfito de 2,4-di-t-butilfenilo), neopentanotetraíl cíclico-bis(fosfito de 2,6-di-t-butil-4-metilfenilo), neopentanotetraíl cíclico-bis(fosfito de nonilfenilo) o un polímero de bisfenol A hidrogenado-fosfito de pentaeritritol.

Como antioxidante de fósforo, se prefieren el fosfito de tris(nonilfenilo), el fosfito de triisodecilo, el fosfito de triisodecilo, el fosfito de trifenilo o el fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo).

El antioxidante de azufre puede ser, por ejemplo, un tiodipropionato de alquilo, tal como tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de ditridecilo, tiodipropionato de dimiristilo o tiodipropionato de diestearilo; o un éster de un ácido alquiltiopropiónico, tal como ácido butiltiopropiónico, ácido octiltiopropiónico, ácido lauriltiopropiónico o ácido esteariltiopropiónico, con un alcohol polihídrico, tal como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o isocianurato de trishidroxietilo, v.g., tetralauriltiopropionato de pentaeritritol.

Como antioxidante de azufre, se prefieren el tiodipropionato de dilaurilo, el tiodipropionato de ditridecilo, el tiodipropionato de dimiristilo o el tetralauriltiopropionato de pentaeritritol.

El antioxidante secundario es preferiblemente al menos un miembro seleccionado entre fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de triisodecilo y tiodipropionato de dilaurilo.

Se prefiere en particular que el antioxidante primario sea 4,4'- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencildifenilamina y que el antioxidante secundario sea al menos un miembro seleccionado entre el grupo consistente en fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de triisodecilo y tiodipropionato de dilaurilo.

Se incorpora preferiblemente a la composición de caucho acrílico al menos un compuesto seleccionado entre 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol y 4,5-mercaptometilbencimidazol, mediante lo cual mejorará aún más la resistencia al calor, particularmente el alargamiento a la ruptura (AR), del caucho vulcanizable obtenible. La cantidad de tales compuestos es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, aún preferiblemente de 0,5 a 2,0 partes en masa, en total, por 100 partes en masa del caucho acrílico.

La composición de caucho acrílico puede además ser vulcanizada añadiendo un vulcanizador o un acelerador de la vulcanización, para obtener un caucho vulcanizado.

El vulcanizador no está particularmente limitado en la medida en que sea uno comúnmente empleado para la vulcanización de una composición de caucho acrílico, y puede ser, por ejemplo, un compuesto de poliamina aromática, tal como 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)fenil)sulfona, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano, éter 3,4'-diaminofenílico, éter 4,4'-diaminodifenílico, 4,4'-diaminobenzanilida o bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona; o un compuesto de poliamina alifática, tal como hexametildiamina, carbonato de hexametildiamina, N,N'-dicinamiliden-1,6-hexanodiamina, dietilentriamina, trietilentriamina o tetraetilenpentamina.

Como vulcanizador, se prefieren el 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, el carbonato de hexametildiamina o la N,N'-dicinamiliden-1,6-hexanodiamina, y es más preferido el 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano.

La cantidad del vulcanizador no está particularmente limitada, pero es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,4 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa de la composición de caucho acrílico. Cuando la cantidad es de 0,1 a 10 partes en masa, se puede llevar a cabo el tratamiento de vulcanización suficiente requerido. Además, con el fin de ajustar la velocidad de vulcanización, se puede añadir un agente de curado para una resina epoxi, por ejemplo un acelerador de la vulcanización tal como una sal de amonio térmicamente descompuesta, un ácido orgánico, un anhídrido de ácido, una amina, azufre o un compuesto de azufre, en un rango que no reduzca el efecto de la presente invención.

Como acelerador de la vulcanización, se pueden usar un compuesto de guanidina, un compuesto de diazabicycloalqueno, una sal de metal alcalino de un ácido débil orgánico, una sal de onio cuaternario de un ácido débil orgánico o un compuesto básico, tal como un compuesto de amina terciaria, y se emplea preferiblemente un compuesto de guanidina. El compuesto de guanidina puede ser, por ejemplo, 1,3-difenilguanidina, di-*o*-tolilguanidina, guanidina, tetrametilguanidina o dibutilguanidina. Entre ellos, se prefieren la 1,3-difenilguanidina o la di-*o*-tolilguanidina.

La cantidad del acelerador de la vulcanización no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,3 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa de la composición de caucho acrílico. Cuando es de 0,1 a 10 partes en masa, se puede llevar a cabo el tratamiento de vulcanización suficiente requerido.

Un caucho vulcanizado de la composición de caucho acrílico es uno que se puede obtener por amasado de estos compuestos a una temperatura no superior a la temperatura de vulcanización. Se puede dar a la composición de caucho obtenida diversas formas deseadas, seguido de vulcanización para obtener un producto vulcanizado, o se la puede vulcanizar y darle luego diversas formas. La temperatura de vulcanización puede ser adecuadamente fijada dependiendo de la formulación de la composición de caucho o del tipo de vulcanizador, y es habitualmente preferiblemente de 140 a 200°C, más preferiblemente de 150 a 180°C.

Como máquina para amasar, moldear o vulcanizar la composición de caucho acrílico o su producto vulcanizado, se puede utilizar una comúnmente empleada en la industria del caucho.

El caucho vulcanizado de la composición de caucho acrílico es utilizado, en particular, para manguitos de caucho, componentes de sellado, tales como juntas o embalajes, y componentes de caucho aislantes de las vibraciones. Con respecto a los manguitos de caucho, se utiliza específicamente para manguitos que se utilizarán para, v.g., diversas conducciones para automóviles, máquinas de construcción o equipos hidráulicos. En particular, los manguitos de caucho obtenibles a partir de la composición de caucho acrílico y su producto vulcanizado de la presente invención son excelentes en cuanto a las propiedades físicas del caucho, tales como procesabilidad de extrusión, resistencia a la tracción, etc., y también excelentes en cuanto a la resistencia a los aceites, la resistencia al frío y la resistencia al calor, de tal forma que pueden ser utilizados muy adecuadamente como manguitos de caucho para automóviles, que últimamente tienden a ser usados en un ambiente más severo.

Aquí, se puede evaluar experimentalmente la resistencia al calor según JIS K6257 obteniendo el alargamiento a la ruptura por pruebas de tracción tras exposición a 200°C durante 7 días. Cuanto mayor sea el valor absoluto de este alargamiento a la ruptura, mejor será la resistencia al calor. El mantenimiento del valor absoluto de este alargamiento a la ruptura a un nivel de al menos el 100% significa que la resistencia al calor es excelente.

La estructura de un manguito de caucho puede ser un solo manguito obtenido a partir de la composición de caucho acrílico de la presente invención. También, dependiendo de la aplicación del manguito de caucho, puede ser aplicable a un manguito compuesto, donde se usa 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 de hidrina, CSM, CR, NBR, un caucho de etileno/propileno, un caucho acrílico distinto de la composición de caucho acrílico de la presente invención o similar, para la capa interior, una capa intermedia o una capa exterior. Además, dependiendo de las propiedades requeridas para un manguito de caucho, es también posible dotar a una capa intermedia o exterior del manguito de caucho de una fibra o alambre de refuerzo, como, en general, es comúnmente llevado a cabo.

### Ejemplos

Se describirá ahora la presente invención con más detalle haciendo referencia a Ejemplos. Sin embargo, habría que entender que la presente invención no se limita en modo alguno a dichos Ejemplos.

#### Ejemplo de preparación 1

Preparación de caucho acrílico que contiene grupos carboxilo A

En un reactor resistente a la presión con una capacidad interna de 40 litros, se introdujeron 11 kg de un líquido mixto de 5,5 kg de acrilato de etilo y 5,5 kg de acrilato de *n*-butilo, 17 kg de una solución acuosa que contenía un 4% en peso de alcohol polivinílico parcialmente saponificado, 22 g de acetato de sodio y 120 g de malato de monobutilo y se mezclaron bien preliminarmente con un agitador para preparar una suspensión uniforme. Se substituyó el aire de la porción superior del recipiente con nitrógeno y se inyectó luego etileno en la porción superior del recipiente para ajustar la presión a 21 kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó agitando para mantener el interior a 55°C y luego se inyectó por una entrada independiente una solución acuosa de hidroperóxido de *t*-butilo para iniciar la polimerización. Se mantuvo la

temperatura interna a 55°C durante la reacción y se completó la reacción en 6 horas. Se añadió una solución acuosa de borato de sodio a la solución de polímero formada para solidificar el polímero, seguido de deshidratación y secado, para obtener un caucho acrílico que contiene grupos carboxilo.

5 **Ejemplos 1 a 21 y Ejemplos comparativos 1 a 7**

Preparación de la composición de caucho acrílico y del producto vulcanizado

10 Se amasaron 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxilo obtenido en el Ejemplo de preparación 1, 1 parte en masa de ácido esteárico y los compuestos identificados en las Tablas 1 y 4 mediante rodillos abiertos de ocho pulgadas y se laminaron en una lámina de 2,4 mm de grosor, la cual fue entonces sometida a vulcanización a presión a 170°C durante 20 minutos mediante una máquina de vulcanización a presión. Se trató además el producto vulcanizado con calor durante 4 horas a 170°C en un horno Geer y se le sometió después a pruebas de propiedades físicas.

15 Métodos de ensayo de las propiedades físicas

20 Se midieron la resistencia a la tracción y el alargamiento según JIS K6251. Se midió la dureza según JIS K6253. Para la resistencia al calor, según JIS K6257, se obtuvieron el alargamiento a la ruptura y el cambio en la dureza mediante una prueba de tracción tras exposición a 200°C durante 168 horas. Cuanto menor es el valor absoluto del cambio en la dureza, mejor es la resistencia al calor. Se midió la deformación permanente por compresión según K6262.

25 Se muestran los resultados de la evaluación de los respectivos Ejemplos y Ejemplos comparativos en las Tablas 1 a 4. Para que una composición de caucho acrílico satisfaga las propiedades requeridas para su aplicación particular, se seleccionan la composición y las propiedades del propio caucho, los tipos y cantidades de los diversos aditivos, etc.. Como es evidente por estas Tablas, el caucho vulcanizado obtenido vulcanizando la composición de caucho acrílico de la presente solicitud muestra menos cambios en su alargamiento a la ruptura (AR) y en su dureza en condiciones de calentamiento.

30

Tabla 1

Composición (partes en masa)			Ejemplos						
			1*	2*	3*	4	5	6	7
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo A			100	100	100	100	100	100	100
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo B									
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo C									
Negro de carbón (HAF-HS)			50	50	50				
Negro de carbón (FEF)						55	55	55	55
Negro de carbón (SRF)						2	2	2	2
Negro de acetileno						1			3
4,4'- $\alpha,\alpha$ -Dimetilbencildifenilamina			2	2	2		1		
Fosfito de tris(nonilfenilo)			1						
Fosfito de triisodocilo				1			1		
Tiodipropionato de dilaurilo					1			1	
2-Mercaptobencimidazol			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2-Bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano			1	1	1	1	1	1	1
Di-o-tolilguanidina			1	1	1	1	1	1	1
Propiedades físicas del estado normal	Resistencia a la tracción	MPa	12,6	12,6	12,2	9,4	9,6	9,8	9,8
	Alargamiento a la ruptura	%	356	370	368	420	423	440	422
	Dureza (JIS-A)	Grado	65	66	65	65	65	65	56
Resistencia al calor 200°Cx168 h	Resistencia a la tracción	MPa	6,2	6,2	6,6	7,2	6,8	7,0	7,0
	Alargamiento a la ruptura	%	160	165	151	171	176	165	170
	Valor absoluto del cambio en la dureza $\Delta H_s$	Grado	24	21	24	22	20	22	25

ES 2 394 733 T3

Deformación permanente por compresión	200°Cx22 h	%	34	37	30	27	30	25	29
* Referencia									

Tabla 2

Composición (partes en masa)			Ejemplos						
			8	9	10	11	12	13*	14*
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo A			100	100	100	100	100	100	100
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo B									
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo C									
Negro de carbón (HAF-HS)								50	50
Negro de carbón (FEF)									
Negro de carbón (SRF)									
Negro de acetileno			55	55	55	55	55		
4,4'- $\alpha,\alpha$ -Dimetilbencildifenilamina			2	5	2	2	2	2	2
Fosfito de tris(nonilfenilo)			1	1	1			1	
Fosfito de triisodecilo						1			1
Tiodipropionato de dilaurilo							1		
2-Mercaptobencimidazol			2	0,5					
2,2-Bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano			1	1	1	1	1	1	1
Di-o-tolilguanidina			1	1	1	1	1	1	1
Propiedades físicas del estado normal	Resistencia a la tracción	MPa	9,4	9,0	9,8	10,1	10,4	12,4	12,4
	Alargamiento a la ruptura	%	428	442	432	435	433	339	361
	Dureza (JIS-A)	Grado	66	64	64	64	65	65	64
Resistencia al calor 200°Cx168 h	Resistencia a la tracción	MPa	7,9	6,5	7,0	6,8	6,9	5,6	6,0
	Alargamiento a la ruptura	%	161	175	162	166	159	155	158
	Valor absoluto del cambio en la dureza $\Delta H_s$	Grado	25	24	25	22	25	27	28
Deformación permanente por compresión	200°Cx22 h	%	28	29	25	26	23	36	36
* Referencia									

5

Tabla 3

Composición (partes en masa)			Ejemplos						
			15*	16*	17*	18*	19	20*	21
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo A			100	100	100				
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo B						100	100		
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo C								100	100
Negro de carbón (HAF-HS)			50			55		30	
Negro de carbón (FEF)				60					
Negro de carbón (SRF)					70				
Negro de acetileno							60		35
4,4'- $\alpha,\alpha$ -Dimetilbencildifenilamina			2	2	2	2	2	2	2
Fosfito de tris(nonilfenilo)				1	1	1	1	1	1
Fosfito de triisodecilo									
Tiodipropionato de dilaurilo			1						
2-Mercaptobencimidazol						0,5	0,5	0,5	0,5
2,2-Bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano			1	1	1	1	1	1	1
Di-o-tolilguanidina			1	1	1	1	1	1	1

ES 2 394 733 T3

Propiedades físicas del estado normal	Resistencia a la tracción	MPa	12,8	10,2	8,8	9,4	6,9	17,0	14,2
	Alargamiento a la ruptura	%	356	300	315	276	316	458	478
	Dureza (JIS-A)	Grado	65	63	60	68	67	63	65
Resistencia al calor 200°Cx168 h	Resistencia a la tracción	MPa	6,2	5,0	5,1	6,3	6,7	6,1	9,5
	Alargamiento a la ruptura	%	145	148	150	127	147	88	140
	Valor absoluto del cambio en la dureza ΔHs	Grado	27	26	28	23	22	21	15
Deformación permanente por compresión	200°Cx22 h	%	34	29	30	28	20	25	25
* Referencia									

Tabla 4

Composición (partes en masa)			Ejemplos comparativos						
			1	2	3	4	5	6	7
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo A			100	100	100	100	100		
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo B								100	
Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo C									100
Negro de carbón (HAF-HS)			50	50	50	50	50	55	30
Negro de carbón (FEF)									
Negro de carbón (SRF)									
Negro de acetileno									
4,4'-α,α-Dimetilbencildifenilamina				2	2	16	0,05	2	2
Fosfito de tris(nonilfenilo)						1	1		
Fosfito de triisodécilo									
Tiodipropionato de dilaurilo									
2-Mercaptobencimidazol					1				
2,2-Bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano			1	1	1	1	1	1	1
Di-o-tolilguanidina			1	1	1	1	1	1	1
Propiedades físicas del estado normal	Resistencia a la tracción	MPa	13,0	12,6	12,2	8,5	12,9	9,8	17,4
	Alargamiento a la ruptura	%	334	339	340	392	340	244	414
	Dureza (JIS-A)	Grado	65	64	65	64	65	6,7	63
Resistencia al calor 200°Cx168 h	Resistencia a la tracción	MPa	6,6	6,1	6,6	4,3	6,7	7,9	5,6
	Alargamiento a la ruptura	%	50	129	128	151	66	95	52
	Valor absoluto del cambio en la dureza ΔHs	Grado	28	27	27	30	27	24	21
Deformación permanente por compresión	200°Cx22 h	%	34	35	37	55	34	25	23

5

Los materiales utilizados en las Tablas 1 a 4 son los siguientes.

- 1) Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo B: AR-12, fabricado por ZEON CORPORATION.
- 2) Caucho acrílico que contiene grupos carboxilo C: VAMAC-G, fabricado por E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.
- 3) Negro de carbón (HAF-HS): Seast 3H (Lc = a lo sumo 1,8 nm), fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.
- 4) Negro de carbón (FEF): Asahi #60 (Lc = a lo sumo 1,8 nm), fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd.

10

5) Negro de carbón (SRF): Asahi #50 (Lc = a lo sumo 1,8 nm), fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd.

6) Negro de acetileno: producto en gránulos DENKA BLACK (Lc = 3,5 nm), fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha.

5 **Aplicabilidad industrial**

La presente invención proporciona una composición de caucho acrílico para obtener, cuando se vulcaniza, un caucho vulcanizado que tiene resistencia al calor, en particular con pocos cambios en su alargamiento a la ruptura (AR) y en su dureza bajo condiciones de calentamiento, y dicho caucho vulcanizado. El caucho vulcanizado es particularmente útil como manguito de caucho, componente de sellado o componente de caucho aislante de vibraciones.

Se incorporan aquí como referencia en su totalidad las descripciones de la Solicitud de Patente Japonesa Nº 2007-135464, depositada el 22 de Mayo de 2007, y de la Solicitud de Patente Japonesa Nº 2008-012158, depositada el 23 de Enero de 2008, incluyendo las memorias descriptivas, las reivindicaciones y los resúmenes.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de caucho acrílico que incluye un caucho acrílico que contiene grupos carboxilo y, por 100 partes en masa del caucho acrílico que contiene grupos carboxilo, de 10 a 100 partes en masa de negro de carbón, de 0,1 a 15 partes en masa de al menos un antioxidante primario seleccionado entre el grupo consistente en un antioxidante amina y un antioxidante fenólico y de 0,1 a 15 partes en masa de al menos un antioxidante secundario seleccionado entre el grupo consistente en un antioxidante de fósforo y un antioxidante de azufre, donde el negro de carbón es uno que tiene una altura laminada media Lc de al menos 2 nm en la dirección del eje C de un plano laminar en su cristalito.
- 10 2. La composición de caucho acrílico según la Reivindicación 1, donde el negro de carbón es negro de acetileno.
- 15 3. La composición de caucho acrílico según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 2, donde el antioxidante primario es un antioxidante amina.
- 20 4. La composición de caucho acrílico según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el antioxidante primario es 4,4'- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencildifenilamina y el antioxidante secundario es al menos un miembro seleccionado entre el grupo consistente en fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de triisodecilo y tiodipropionato de dilaurilo.
- 25 5. La composición de caucho acrílico según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde el caucho acrílico que contiene grupos carboxilo es un caucho acrílico que contiene grupos carboxilo que se puede obtener por copolimerización de un ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo con un monómero insaturado, de tal forma que el ácido graso insaturado que contiene grupos carboxilo esté en una proporción del 0,1 al 20% en masa.
- 30 6. La composición de caucho acrílico según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, que además contiene al menos un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol y 4,5-mercaptometilbencimidazol.
- 35 7. La composición de caucho acrílico según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, que además contiene un vulcanizador.
- 40 8. La composición de caucho acrílico según la Reivindicación 7, donde el vulcanizador es 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano.
- 45 9. Un caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho acrílico definida en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8.
10. El caucho vulcanizado según la Reivindicación 9, que tiene un alargamiento a la ruptura de al menos el 100% en una prueba de tracción tras exposición a 200°C durante 7 días según JIS K6257.
11. Un manguito de caucho que incluye el caucho vulcanizado definido en la Reivindicación 9 ó 10.
12. Un artículo de sellado que incluye el caucho vulcanizado definido en la Reivindicación 9 ó 10.
13. Un aislante de vibraciones de caucho que incluye el caucho vulcanizado definido en la Reivindicación 9 ó 10.