

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 718**

51 Int. Cl.:

C08L 15/00 (2006.01) **C08C 19/02** (2006.01)

C08L 13/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08F 236/12 (2006.01)

C08F 222/16 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2012 E 12764515 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2692788**

54 Título: **Composición de caucho de nitrilo muy saturado y caucho reticulado**

30 Prioridad:

31.03.2011 JP 2011077180

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

29.02.2016

73 Titular/es:

**ZEON CORPORATION (100.0%)
6-2, Marunouchi 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8246, JP**

72 Inventor/es:

**NAKASHIMA, TOMONORI y
SAKAMOTO, MASATO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 561 718 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 de nitrilo muy saturado y caucho reticulado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho de nitrilo muy saturado que tiene una excelente laminabilidad y que es capaz de dar un caucho reticulado que tiene excelentes propiedades físicas normales, resistencia a aceite, resistencia a gasóleo y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura y a un caucho reticulado obtenido al usar la composición de caucho.

Técnica anterior

10 Desde hace tiempo, el caucho de nitrilo (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno) se ha usado como un material para manguitos, tubos y otras piezas de caucho de uso en automóviles al hacer uso de sus resistencia a gasóleo, propiedades mecánicas y resistencia química. Además, el caucho de nitrilo hidrogenado (caucho de nitrilo muy saturado) que se obtiene al hidrogenar los dobles enlaces carbono-carbono en la cadena principal del polímero de caucho de nitrilo tiene una excelente resistencia térmica, siendo usado así para correas, manguitos, retenes, juntas, diafragmas y otras piezas de caucho.

15 En los últimos años, las demandas para las propiedades de las piezas de caucho para uso en automóviles se han hecho severas. En las correas, los manguitos, los retenes, las juntas, los diafragmas y otras piezas de caucho, se están buscando mejoras adicionales en las propiedades físicas normales, la resistencia a aceite, la resistencia a gasóleo y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura

20 En esta situación, el Documento de Patente 1 divulga una composición de caucho que comprende una matriz de elastómero de NBR hidrogenado en la que están presentes micropartículas comprendidas por nailon dispersadas y contiene un copolímero basado en etileno que contiene grupos funcionales. Según la composición de caucho que se describe en este Documento de Patente 1, se obtienen artículos reticulados que tienen propiedades físicas normales apropiadamente mejoradas, pero existe el problema de que la laminabilidad (capacidad para envolver el cilindro) es escasa y el problema de que la resistencia a aceite, la resistencia a gasóleo y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura son inferiores.

25 El Documento de Patente 2 divulga un vulcanizado de resina termoplástica resistente a aceite, termorresistente, que comprende un caucho de nitrilo-butadieno carboxilado hidrogenado (HXNBR) como un material de base fabricado según un método de fabricación de varias fases que comprende al menos dos etapas de: a. una etapa de mezclado de un caucho de nitrilo carboxilado hidrogenado con una poliamida a una temperatura en un intervalo de 100°C a 300°C y b. una etapa de adición de un agente de curado de peróxido a la mezcla de caucho/poliamida a una temperatura en un intervalo de 150°C a 240°C, y vulcanización de la mezcla resultante en presencia del agente de curado añadido anteriormente.

30 El Documento de Patente 3 divulga un caucho de copolímero muy saturado que comprende de 5 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado (a), de 0,1 a 20% en peso de unidades de monómero de monoéster dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado (b), de 11 a 50% en peso de unidades de monómero de (met)acrilato de alcoxialquilo (c) en donde el alcoxialquilo tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y de 20 a 83,9% en peso de unidades de monómero de dieno conjugado (d), y en el que al menos algunas de las unidades de monómero de dieno conjugado (d) están hidrogenadas.

40 El Documento de Patente 4 se refiere a combinaciones de polímeros resistentes a calor y aceite de poliamidas y caucho de nitrilo carboxilado hidrogenado.

El Documento de Patente 5 divulga una composición de caucho reticulado que comprende (a) 100 partes en peso de un caucho de copolímero muy saturado que contiene grupos nitrilo que contiene unidades de un monómero de éster monoalquílico de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, (b) de 0,5 a 10 partes en peso de un agente de reticulación poliamínico, y (c) de 0,5 a 10 partes en peso de un acelerador de la reticulación básico.

45 Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa Nº 10-251452A

Documento de Patente 2: JP-A-2006 169523

Documento de Patente 3: WO-A-2010/087431

50 Documento de Patente 4: WO-A-03/020820

Documento de Patente 5: EP-A-1 234 851

Divulgación de la invención

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición de caucho de nitrilo muy saturado que tenga una excelente laminabilidad y que sea capaz de dar un caucho reticulado que tenga excelentes propiedades físicas normales, resistencia a aceite, resistencia a gasóleo y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura y un caucho reticulado obtenido al usar la composición de caucho.

Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores se emplearon en una investigación intensiva para alcanzar el susodicho objetivo y como resultado descubrieron que una composición de caucho obtenida al usar conjuntamente, como un caucho de nitrilo muy saturado, un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) que contiene de 1 a 60% en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y caucho de nitrilo muy saturado (A2) con un contenido de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de 0,9% en peso o menos en una relación específica, y al combinar en esto una resina de poliamida (B), tiene excelente laminabilidad y puede dar un caucho reticulado que tiene excelentes propiedades físicas normales, resistencia a aceite, resistencia a gasóleo y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura y de ese modo completaron la presente invención.

Esto es, según la presente invención, se proporciona una composición de caucho de nitrilo muy saturado que contiene un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) que contiene de 15 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, de 1 a 60% en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y de 25 a 84% en peso de unidades de monómero de dieno conjugado que incluyen una parte saturada y tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menos, un caucho de nitrilo muy saturado (A2) que contiene de 15 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y de 39,1 a 85% en peso de unidades de monómero de dieno conjugado que incluyen una parte saturada, tiene un contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de 0,9% en peso o menos, y tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menos, y una resina de poliamida (B), en donde la relación de contenidos del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y el caucho de nitrilo muy saturado (A2) es, en relación en peso de "caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1):caucho de nitrilo muy saturado (A2)", de 2:98 a 98:2 y el contenido de dicha resina de poliamida (B) con respecto a la cantidad total de dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) es, en relación en peso de "cantidad total de caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y caucho de nitrilo muy saturado (A2):contenido de resina de poliamida (B)", de 95:5 a 50:50.

Preferiblemente, la resina de poliamida (B) tiene un punto de fusión de 100 a 300°C.

Preferiblemente, las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) son unidades de éster monoalquílico de ácido maleico.

Preferiblemente, se obtiene al amasar el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), el caucho de nitrilo muy saturado (A2) y la resina de poliamida (B) a una temperatura de 200°C o más, más preferiblemente, se obtiene al amasar el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), el caucho de nitrilo muy saturado (A2) y la resina de poliamida (B) a una temperatura de 200°C o más mediante una extrusora de doble tornillo.

Además, según la presente invención, se proporciona una composición de caucho de nitrilo reticulado obtenida al combinar un agente de reticulación que contiene peróxido orgánico (C) en la composición de caucho de nitrilo muy saturado que se indica en cualquiera de los anteriores.

Además, según la presente invención, se proporciona un caucho reticulado obtenido al reticular la susodicha composición de caucho de nitrilo reticulado. El caucho reticulado es preferiblemente un material para retenes, una junta, una correa o un manguito.

Además, el método de producción de la composición de caucho de nitrilo muy saturado comprende preferiblemente amasar el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), el caucho de nitrilo muy saturado (A2) y la resina de poliamida (B) a una temperatura de 200°C o más, de forma particularmente preferible al usar una extrusora de doble tornillo.

Efectos de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición de caucho de nitrilo muy saturado que tiene excelente laminabilidad y que es capaz de dar un caucho reticulado que tiene excelentes propiedades físicas normales, resistencia a aceite, resistencia a gasóleo y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura y un caucho reticulado que se obtiene usando la composición de caucho y que tiene excelentes propiedades físicas normales, resistencia a aceite, resistencia a gasóleo y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura.

Composición de caucho de nitrilo muy saturado

La composición de caucho de nitrilo muy saturado de la presente invención contiene un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) que contiene de 15 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, de 1 a 60% en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y de 25 a 84% en peso de unidades de monómero de dieno conjugado que incluyen una parte saturada y tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menos, caucho de nitrilo muy saturado (A2) que contiene de 15 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y de 39,1 a 85% en peso de unidades de monómero de dieno conjugado que incluyen una parte saturada, tiene un contenido de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de 0,9% en peso o menos y tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menos, y una resina de poliamida (B), en donde la relación de contenidos de dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) es, en relación en peso de "caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1):caucho de nitrilo muy saturado (A2)", de 2:98 a 98:2 y el contenido de dicha resina de poliamida (B) con respecto a la cantidad total de dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) es, en relación en peso de "cantidad total de caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y caucho de nitrilo muy saturado (A2):contenido de resina de poliamida (B)", de 95:5 a 50:50.

Caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1)

El caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) usado en la presente invención es un caucho que contiene de 15 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, de 1 a 60% en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y tiene un índice de yodo de 120 o menos. El caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) usado en la presente invención se obtiene al copolimerizar un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y otro monómero copolimerizable que se añade según las necesidades.

El monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado no está particularmente limitado con tal de que se use un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que tenga un grupo nitrilo. Por ejemplo, se pueden mencionar acrilonitrilo; α -cloroacrilonitrilo, α -bromoacrilonitrilo y otros α -halogenoacrilonitrilos; metacrilonitrilo y otros α -alquilacrilonitrilos. Además, entre estos son preferibles el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, aunque el acrilonitrilo es más preferible. El monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado se puede usar como un tipo individual solo o como una pluralidad de tipos juntos.

El contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es de 15 a 60% en peso con respecto a las unidades de monómero totales, preferiblemente de 18 a 55% en peso, más preferiblemente de 20 a 50% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es propenso a fallar en la resistencia a aceite y la resistencia a gasóleo, mientras que, a la inversa, si es demasiado grande, puede fallar la criorresistencia.

Como el monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, se pueden mencionar maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo, maleato de mono-n-butilo y otros ésteres monoalquílicos de ácido maleico; maleato de monociclopentilo, maleato de monociclohexilo, maleato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos de ácido maleico; maleato de monometilciclopentilo, maleato de monoetilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos de ácido maleico; fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo, fumarato de mono-n-butilo y otros ésteres monoalquílicos de ácido fumárico; fumarato de monociclopentilo, fumarato de monociclohexilo, fumarato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos de ácido fumárico; fumarato de monoetilciclopentilo, fumarato de monoetilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos de ácido fumárico; citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo, citraconato de mono-n-butilo y otros ésteres monoalquílicos de ácido citracónico; citraconato de monociclopentilo, citraconato de monociclohexilo, citraconato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos de ácido citracónico; citraconato de monometilciclopentilo, citraconato de monoetilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos de ácido citracónico; itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo, itaconato de mono-n-butilo y otros ésteres monoalquílicos de ácido itacónico; itaconato de monociclopentilo, itaconato de monociclohexilo, itaconato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos de ácido itacónico; itaconato de monometilciclopentilo, itaconato de monoetilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos de ácido itacónico.

Además, entre estos son preferibles los ésteres monoalquílicos de ácido maleico, son más preferibles los ésteres monoalquílicos de ácido maleico con un grupo alquilo C_2 a C_6 y es particularmente preferible el maleato de mono-n-butilo. Los monómeros de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado se pueden usar como un tipo individual solo o como una pluralidad de tipos juntos.

El contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es de 1 a 60% en peso con respecto a las unidades de monómero totales, preferiblemente de 2 a 20% en peso, más

- preferiblemente de 2 a 10% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, la laminabilidad falla y el caucho reticulado obtenido acaba teniendo una resistencia a la tracción bajo una alta temperatura inferior. Por otra parte, si es demasiado grande, la resistencia a la deformación por compresión y la resistencia térmica son propensas a deteriorarse.
- Además, el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) usado en la presente invención tiene unidades de monómero de dieno conjugado de modo que el caucho reticulado obtenido tenga elasticidad del caucho.
- Como los monómeros de dieno conjugado que forman las unidades de monómero de dieno conjugado, son preferibles 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, cloropreno y otros monómeros de dieno conjugado C_4 a C_6 , son más preferibles el 1,3-butadieno y el isopreno y es particularmente preferible el 1,3-butadieno. Los monómeros de dieno conjugado se pueden usar como un tipo individual solo o como una pluralidad de tipos juntos.
- El contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado (incluyendo una parte que está saturada por hidrogenación) es de 25 a 84% en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente de 25 a 80% en peso, aún más preferiblemente de 40 a 78% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es propenso a fallar en la elasticidad del caucho, mientras que si es demasiado grande, puede tener una resistencia térmica y una estabilidad química deterioradas.
- Además, el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) usado en la presente invención puede ser uno que copolimerice un monómero que contiene grupos carboxilo distinto a un monómero de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado en un intervalo que no impida los efectos ventajosos de la presente invención.
- Como tal monómero que contiene grupos carboxilo, se pueden mencionar ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico y otros monómeros de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado; ácido fumárico y ácido maleico y otros ácidos butenodiónicos, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido alilmalónico y ácido teracónico. Además, como anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes α,β -insaturados, se pueden mencionar anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y otros monómeros de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado.
- El contenido de las unidades de los monómeros que contienen grupos carboxilo distintos de los monómeros de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es preferiblemente 20% en peso o menos con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente 10% en peso o menos, aún más preferiblemente 5% en peso o menos.
- Además, el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) usado en la presente invención puede ser un copolímero de un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, un monómero de dieno conjugado y un monómero que contiene grupos carboxilo distinto al monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado con otros monómeros que sean polimerizables con estos. Como el otro monómero, se pueden mencionar etileno, un monómero de α -olefina, un monómero de vinilo aromático, un monómero de éster de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado (uno sin grupo carboxilo no sustituido (libre) que no esté esterificado), un monómero vinílico que contiene flúor y un agente antiensucamiento copolimerizable.
- Como el monómero de α -olefina, es preferible uno de C_3 a C_{12} . Por ejemplo, se pueden mencionar propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- Como el monómero vinílico aromático, por ejemplo, se pueden mencionar estireno, α -metilestireno y vinilpiridina.
- Como el monómero de éster de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, por ejemplo, se pueden mencionar acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico (abreviatura para "ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico". Lo mismo posteriormente) que tienen grupos alquilo C_1 a C_{18} ; acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxietilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos alcoxilalquilo C_2 a C_{12} ; acrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianobutilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos cianoalquilo C_2 a C_{12} ; acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos hidroxialquilo C_1 a C_{12} ; acrilato de trifluoroetilo, metacrilato de tetrafluoropropilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos fluoroalquilo C_1 a C_{12} ; maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo y otros ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados; acrilato de dimetilaminometilo, acrilato de dietilaminoetilo y otros ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados que contienen grupos dialquilamino.
- Como los monómeros vinílicos que contienen flúor, por ejemplo, se pueden mencionar éter fluoroetilvinílico, éter fluoropropilvinílico, o-trifluorometilestireno, pentafluorobenzoato de vinilo, difluoroetileno y tetrafluoroetileno.

Como el agente antienviejecimiento copolimerizable, por ejemplo, se pueden mencionar N-(4-anilino)acrilamida, N-(4-anilino)metacrilamida, N-(4-anilino)cinamamida, N-(4-anilino)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina y N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina.

5 Como estos otros monómeros copolimerizables, se puede usar conjuntamente una pluralidad de tipos. El contenido de las unidades de los otros monómeros es preferiblemente 50% en peso o menos con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente 30% en peso o menos, aún más preferiblemente 10% en peso o menos.

10 El caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) usado en la presente invención tiene un índice de yodo preferiblemente de 120 o menos, más preferiblemente 60 o menos, aún más preferiblemente 40 o menos, de forma particularmente preferible 30 o menos. Haciendo el índice de yodo 120 o menos, se puede mejorar la resistencia térmica del caucho reticulado.

15 El caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) tiene una viscosidad de Mooney del polímero (ML₁₊₄, 100°C) preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 20 a 150, aún más preferiblemente de 30 a 110. Si el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) tiene una viscosidad de Mooney del polímero que es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido es propenso a fallar en las propiedades mecánicas, mientras que a la inversa, si es demasiado baja, la composición de caucho puede fallar en la capacidad de manejo.

20 Además, el contenido de los grupos carboxilo en el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), esto es, el número de moles de grupos carboxilo por 100 g del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), es preferiblemente de 0,006 a 0,116 ephr, más preferiblemente de 0,012 a 0,087 ephr, de forma particularmente preferible de 0,023 a 0,058 ephr. Si el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) tiene un contenido de grupos carboxilo que es demasiado pequeño, la laminabilidad falla y el caucho reticulado obtenido acaba teniendo una resistencia a la tracción bajo una alta temperatura inferior. Por otra parte, si es demasiado grande, la resistencia a la deformación por compresión y la resistencia térmica son propensas a fallar.

25 El presente método de producción del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) usado en la presente invención no está particularmente limitado pero es preferible usar polimerización en emulsión usando un agente emulsionante para copolimerizar los susodichos monómeros para preparar un látex de caucho de copolímero e hidrogenar este. En el momento de la polimerización en emulsión, es posible usar un agente emulsionante, un iniciador de la polimerización, un regulador del peso molecular u otros materiales de polimerización secundarios usados habitualmente.

30 El agente emulsionante no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, se pueden mencionar éter alquílico de polioxietileno, éter alquilfenólico de polioxietileno, éster alquílico de polioxietileno, éster alquílico de polioxietilensorbitano u otros agentes emulsionantes no iónicos; sales de ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico u otros ácidos grasos, dodecibencenosulfonato sódico u otros alquilbencenosulfonatos, sales de éster sulfúrico de alcoholes superiores, sales de ácidos alquilsulfosuccínicos u otros agentes emulsionantes aniónicos; sulfoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, ésteres de sulfato de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, sulfoalquil-aril-éter u otros agentes emulsionantes copolimerizables. La cantidad de uso del agente emulsionante es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

35 El iniciador de la polimerización no está particularmente limitado si es un iniciador de radicales, pero se pueden mencionar persulfato potásico, persulfato sódico, persulfato amónico, perfosfato potásico, peróxido de hidrógeno u otros peróxidos inorgánicos; peróxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, peroxiisobutirato de t-butilo u otros peróxidos orgánicos; azobisisobutironitrilo, azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, azobisciclohexanocarbonitrilo, azobisisobutirato de metilo u otros compuestos azoicos. Estos iniciadores de la polimerización se pueden usar solos o en dos tipos o más combinados. Como un iniciador de la polimerización, es preferible un peróxido inorgánico u orgánico. Cuando se usa un iniciador de la polimerización comprendido por un peróxido, es posible combinar este con hidrogenosulfito sódico, sulfato ferroso u otro agente reductor para el uso como un iniciador de la polimerización de tipo redox. La cantidad de uso del iniciador de la polimerización es preferiblemente de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

40 El regulador del peso molecular no está particularmente limitado, pero se pueden mencionar t-dodecilmercaptano, n-dodecilmercaptano, octilmercaptano u otros mercaptanos; tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, bromuro de metileno u otros hidrocarburos halogenados; dímero de α -metilestireno; disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de dipentametiltiuram, disulfuro de diisopropilxantógeno u otros compuestos que contienen azufre. Estos se pueden usar solos o en dos o más tipos combinados. Además, entre estos son preferibles los mercaptanos, aunque es más preferible el t-dodecilmercaptano. La cantidad de uso del regulador del peso molecular es preferiblemente de 0,1 a 0,8 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

50 Para el medio de la polimerización en emulsión, habitualmente se usa agua. La cantidad de agua es preferiblemente de 80 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

Además, en el momento de la polimerización en emulsión, según las necesidades, se pueden usar un estabilizante, un dispersante, un regulador del pH, un desoxidante, un regulador del tamaño de partícula u otros materiales de polimerización secundarios. En caso de usar estos, los tipos y las cantidades de uso no están limitados.

5 Nótese que, cuando el copolímero obtenido mediante copolimerización tiene un índice de yodo de más de 120, para hacer el índice de yodo 120 o menos, también es posible hidrogenar el copolímero (reacción de adición de hidrógeno). En este caso, el método de hidrogenación no está particularmente limitado. Se puede emplear un método conocido.

Caucho de nitrilo muy saturado (A2)

10 El caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención es un caucho que contiene unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado en de 15 a 60% en peso, tiene un contenido de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de 0,9% en peso o menos y tiene un índice de yodo de 120 o menos. El caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención se obtiene al copolimerizar un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y otro monómero copolimerizable que se añade según las necesidades.

15 Como el monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, es posible usar uno similar al susodicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1). El contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado en el caucho de nitrilo muy saturado (A2) es de 15 a 60% en peso con respecto a las unidades de monómero totales, preferiblemente de 18 a 55% en peso, más preferiblemente de 20 a 50% en peso. Si el contenido de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es propenso a fallar en la resistencia a aceite y la resistencia a gasóleo, mientras que, a la inversa, si es demasiado grande, puede fallar la crioresistencia.

20 Además, en el caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención, como el monómero que se copolimeriza con el monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, se usa un monómero de dieno conjugado se modo que el caucho reticulado obtenido tenga una elasticidad de caucho. Como el monómero de dieno conjugado, se puede usar uno similar al susodicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1). El contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado (incluyendo una parte que está saturada por hidrogenación, etc.) en el caucho de nitrilo muy saturado (A2) es 39,1 a 85% en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente de 44,5 a 82% en peso, aún más preferiblemente de 50 a 80% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es propenso a fallar en la elasticidad de caucho, mientras que, a la inversa, si es demasiado grande, se pueden deteriorar la resistencia térmica y la estabilidad química.

25 Además, el caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención puede ser uno obtenido al copolimerizar un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y un monómero de dieno conjugado más otro monómero que sea copolimerizable con los mismos. Como este otro monómero, del mismo modo que el susodicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), se pueden mencionar etileno, un monómero de α -olefina, un monómero vinílico aromático, un monómero de éster de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado (uno sin grupo carboxilo no sustituido (libre) que no esté esterificado), un monómero vinílico que contiene flúor y un agente antienviejimiento copolimerizable.

30 Además, en el caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención, como el otro monómero copolimerizable, se puede usar un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado.

35 Sin embargo, el contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es 0,9% en peso o menos con respecto a las unidades de monómero totales, preferiblemente 0,5% en peso o menos, aunque el contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es de forma particularmente preferible 0% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es demasiado grande, la resistencia a la deformación por compresión y la resistencia térmica tienden a deteriorarse. Nótese que, como el monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, se pueden mencionar los similares al susodicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1).

40 Además, el caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención puede ser uno que se copolimerice con un monómero que contiene grupos carboxilo distinto a un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado en un intervalo que no deteriore los efectos ventajosos de la presente invención. Sin embargo, el contenido de las unidades de monómero que contienen grupos carboxilo distintas al monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es preferiblemente 5% en peso o menos con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente 3% en peso o menos, aunque el contenido de las unidades de monómero que contiene grupos carboxilo es de forma particularmente preferible 0% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero que contiene grupos carboxilo es demasiado grande, la resistencia a la deformación por compresión y la resistencia térmica tienden a deteriorarse. Además, como el monómero que contiene grupos carboxilo distinto al monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

se pueden mencionar los similares al susodicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1).

El caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención tiene un índice de yodo de preferiblemente 120 o menos, más preferiblemente 60 o menos, aún más preferiblemente 40 o menos, de forma particularmente preferible 30 o menos. Haciendo el índice de yodo 120 o menos, el caucho reticulado obtenido puede mejorar su resistencia térmica.

El caucho de nitrilo muy saturado (A2) tiene una viscosidad de Mooney del polímero (ML₁₊₄, 100°C) preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 20 a 150, aún más preferiblemente de 30 a 110. Si el caucho de nitrilo muy saturado (A2) tiene una viscosidad de Mooney del polímero que es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido tiende a fallar en las propiedades mecánicas, mientras que, a la inversa, si es demasiado alta, la composición de caucho puede fallar en la capacidad de manejo.

Además, el contenido de los grupos carboxilo en el caucho de nitrilo muy saturado (A2), esto es, el número de moles de grupos carboxilo por 100 de caucho de nitrilo muy saturado (A2), es preferiblemente 0,005 ephr o menos, más preferiblemente 0,003 ephr o menos, de forma particularmente preferible 0 ephr. Si el caucho de nitrilo muy saturado (A2) tiene un contenido de grupos carboxilo demasiado grande, la resistencia a la deformación por compresión y la resistencia térmica se pueden deteriorar.

La relación de contenidos del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y el caucho de nitrilo muy saturado (A2) en la composición de caucho de nitrilo muy saturado de la presente invención es, en cuanto a la relación en peso del "caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1):caucho de nitrilo muy saturado (A2)", de 2:98 a 98:2 en intervalo, preferiblemente de 3:97 a 50:50 en intervalo, más preferiblemente de 5:95 a 40:60 en intervalo. Si la relación de contenidos del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) es demasiado grande, la resistencia a la deformación por compresión y la resistencia térmica tienden a fallar. Además, si la relación de contenidos del caucho de nitrilo muy saturado (A2) es demasiado grande, la laminabilidad falla y las propiedades físicas normales y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura del caucho reticulado son propensas a fallar.

Nótese que, cuando no se usa en absoluto el caucho de nitrilo muy saturado (A2), la resistencia a la deformación por compresión y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura se deterioran considerablemente.

El método de producción del caucho de nitrilo muy saturado (A2) usado en la presente invención no está particularmente limitado, pero se puede elaborar de forma similar al susodicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1).

Resina de poliamida (B)

La composición de caucho de nitrilo muy saturado de la presente invención contiene una resina de poliamida (B) además de los susodichos caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y caucho de nitrilo muy saturado (A2). En la presente invención, al usar conjuntamente un caucho de nitrilo muy saturado comprendido por dos tipos de caucho del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) que tiene un contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado dentro de un intervalo predeterminado y caucho de nitrilo muy saturado (A2) que tiene un contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de una cantidad predeterminada o menos y combinar la resina de poliamida (B) con esto, la composición de caucho puede constituir una con excelente laminabilidad y, además, el caucho reticulado después de la reticulación puede constituir uno que tiene excelentes propiedades físicas normales, resistencia a aceite, resistencia a gasóleo y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura.

Nótese que, para mejorar la resistencia a aceite y la resistencia a gasóleo del caucho de nitrilo muy saturado, es eficaz mezclar una resina de poliamida en el caucho de nitrilo muy saturado, pero justo cuando se mezcla una resina de poliamida en el caucho de nitrilo muy saturado, a veces surgen inconvenientes tales como un deterioro de la laminabilidad, un fallo en la resistencia a la tracción del caucho reticulado obtenido y que la dureza acabe haciéndose demasiado alta.

En oposición a esto, en la presente invención, al usar conjuntamente los susodichos caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y caucho de nitrilo muy saturado (A2) y al combinar en esto la resina de poliamida (B), es posible mejorar la laminabilidad, es posible mejorar la resistencia a aceite, la resistencia a gasóleo, las propiedades físicas normales y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura cuando se elaboran como un caucho reticulado, y es posible evitar que la dureza se haga demasiado alta.

La resina de poliamida (B) usada en la presente invención no está particularmente limitada con tal de que se pueda formar un polímero que tenga un enlace amida de ácido (-CONH-), pero, por ejemplo, se pueden mencionar un polímero que se obtiene mediante la policondensación de una diamina y un ácido dibásico, un polímero que se obtiene mediante la policondensación de diformilo u otro derivado de diamina y un ácido dibásico, un polímero que se obtiene mediante la policondensación de éster dimetilico u otro derivado de ácido dibásico y una diamina, un polímero que se obtiene mediante una reacción de un dinitrilo o una diamida y formaldehído, un polímero que se

obtiene mediante poliadición de un diisocianato y ácido dibásico, un polímero que se obtiene mediante autocondensación de un aminoácido o su derivado o un polímero que se obtiene mediante polimerización por apertura de anillo de una lactama. Además, estas resinas de poliamida pueden contener bloques de poliéter.

5 Como ejemplos específicos de la resina de poliamida (B), se pueden mencionar nailon 46, nailon 6, nailon 66, nailon 610, nailon 612, nailon 11, nailon 12 y otras resinas de poliamida alifática; polihexametilendiaminotereftalamida, polihexametilenisoftalamida, poliamida que contiene xileno, u otra resina de poliamida aromática. Además, entre estas, puesto que los efectos ventajosos de la presente invención se hacen más notables, es preferible una resina de poliamida alifática, son más preferibles el nailon 6, el nailon 66, el nailon 11 y el nailon 12, son aún más preferibles el nailon 6, el nailon 11 y el nailon 12 y son particularmente preferibles el nailon 6 y el nailon 12.

10 Además, la resina de poliamida (B) usada en la presente invención tiene preferiblemente un punto de fusión de 100 a 300°C, más preferiblemente de 120 a 280°C, aún más preferiblemente de 150 a 250°C. Si el punto de fusión es demasiado bajo, la resistencia térmica del caucho reticulado obtenido es propensa a fallar, mientras que si el punto de fusión es demasiado alta, la laminabilidad es propensa a fallar.

15 La relación de contenidos de la resina de poliamida (B) en la composición de caucho de nitrilo muy saturado de la presente invención es, con respecto al total del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y el caucho de nitrilo muy saturado (A2) (posteriormente referida a veces como la "cantidad total de caucho de nitrilo"), en cuanto a la relación en peso de la "cantidad total de caucho de nitrilo:contenido de resina de poliamida (B)", de 95:5 a 50:50 en intervalo, más preferiblemente de 90:10 a 60:40 en intervalo. Si la cantidad total del caucho de nitrilo es demasiado grande, la resistencia a aceite y la resistencia a gasóleo son propensas a fallar. Por otra parte, si el contenido de la resina de poliamida (B) es demasiado grande, la laminabilidad es propensa a deteriorarse y la dureza es propensa a elevarse.

Composición de caucho de nitrilo reticulable

25 La composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención contiene la susodicha composición de caucho de nitrilo muy saturado que contiene un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), caucho de nitrilo muy saturado (A2) y resina de poliamida (B) y un agente de reticulación que contiene peróxido orgánico (C). Al usar un agente de reticulación que está comprendido por el agente de reticulación de peróxido orgánico (C) en la composición de caucho de nitrilo reticulable de la invención, se mejora la capacidad de manejo de la composición de caucho de nitrilo reticulable y, además, el caucho reticulado obtenido tiene excelentes propiedades físicas normales y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura.

30 Como el agente de reticulación que contiene peróxido orgánico (C), se puede usar uno conocido convencionalmente. Se pueden mencionar peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilcumilo, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3-trimetilciclohexano, valerato de 4,4-bis-(t-butil-peroxi)-n-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexino-3, 1,1-di-t-butilperoxi-3,5,5-trimetilciclohexano, peróxido de p-clorobenzoílo, carbonato de t-butilperoxiisopropilo y peroxibenzoato de t-butilo. Además, entre estos es preferible el 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno. Estos se pueden usar como un único tipo solo o como una pluralidad de tipos combinados.

40 La cantidad del agente de reticulación que contiene peróxido orgánico (C) en la composición de caucho de nitrilo reticulable en la presente invención es preferiblemente de 0,5 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y el caucho de nitrilo muy saturado (A2), más preferiblemente de 1 a 15 partes en peso, aún más preferiblemente de 2 a 10 partes en peso. Si la cantidad del agente de reticulación que contiene peróxido orgánico (C) es demasiado pequeña, las propiedades mecánicas del caucho reticulado obtenido son propensas a fallar. Por otra parte, si es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido puede tener una resistencia a la fatiga deteriorada.

45 Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención puede tener combinados en ella, además de los anteriores, agentes de combinación que se usan habitualmente en el campo de los cauchos, por ejemplo, un agente de refuerzo tal como negro de carbono, sílice y fibras discontinuas, una carga tal como carbonato cálcico, y arcilla, un acelerador de la reticulación, un adyuvante de la reticulación tal como un monómero de metacrilato polifuncional, un retardador de la reticulación, un agente antienviejecimiento, un antioxidante, un fotosensibilizador, un inhibidor de la prevulcanización tal como una amina primaria, un agente de acoplamiento de silano, un plastificante, un adyuvante del procesamiento, un agente deslizante, un adherente, un lubricante, un piroretardante, un agente antifúngico, un aceptor de ácidos, un agente antiestático, un pigmento y un agente espumante. Las cantidades de estos agentes de combinación no están particularmente limitadas con tal de que no deterioren los objetivos y los efectos de la presente invención, pero se pueden incluir cantidades según el propósito de la inclusión.

55 La composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención puede además tener mezclado en ella otro polímero diferente a los susodichos caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), caucho de nitrilo muy saturado (A2) y resina de poliamida (B) en un intervalo que no perjudique los efectos ventajosos de la

5 presente invención. Como el otro polímero, se pueden mencionar caucho acrílico, caucho de copolímero de etileno-ácido acrílico, caucho fluorado, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho de epiclohidrina, caucho de uretano, caucho de cloropreno, caucho de silicona, caucho de fluorosilicona, caucho de polietileno clorosulfonado, caucho natural y caucho de poliisopreno. Cuando se combina en el otro polímero, la cantidad en la composición de caucho de nitrilo reticulable es preferiblemente de 30 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del total del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y el caucho de nitrilo muy saturado (A2), más preferiblemente 20 partes en peso o menos, aún más preferiblemente 10 partes en peso o menos.

10 Producción de composición de caucho de nitrilo muy saturado

El método de producción de la composición de caucho de nitrilo muy saturado de la presente invención comprende amasar los susodichos caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), caucho de nitrilo muy saturado (A2) y resina de poliamida (B) preferiblemente a una temperatura de 200°C o más.

15 El método de amasado de estos no está particularmente limitado, pero se pueden mencionar el método de amasado al usar una extrusora de tornillo individual, una extrusora de doble tornillo u otra extrusora; una amasadora, una mezcladora de Banbury, una mezcladora de Brabender, una mezcladora interna u otra amasadora de tipo cerrado; y otras amasadoras. Además, entre estos, en particular por la razón de la alta eficacia de producción y eficacia de dispersión, es preferible el método de amasado mediante una extrusora de doble tornillo.

20 Además, cuando se amasan el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), el caucho de nitrilo muy saturado (A2) y la resina de poliamida (B), la temperatura de amasado es preferiblemente 200°C o más, más preferiblemente 250°C o más, aún más preferiblemente 300°C o más. Además, el límite superior de la temperatura de amasado es preferiblemente 400°C o menos, de forma particularmente preferible 350°C o menos. Haciendo que la temperatura de amasado esté en el susodicho intervalo, la resina de poliamida (B), el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y el caucho de nitrilo muy saturado (A2) en estado fundido se pueden mezclar de mejor forma. Además, debido a esto, los efectos ventajosos de la presente invención se hacen mucho más notables.

25 Además, cuando se amasan el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), el caucho de nitrilo muy saturado (A2) y la resina de poliamida (B), el agente antienviejecimiento y otros varios agentes de combinación u otro caucho se pueden mezclar simultáneamente.

30 Preparación de la composición de caucho de nitrilo reticulable

El método de preparación de la composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención no está particularmente limitado, pero se puede preparar al amasar en la composición de caucho de nitrilo muy saturado de la presente invención obtenida del susodicho modo los ingredientes distintos al agente de reticulación e ingredientes que son inestables frente al calor a, preferiblemente, de 10 a 200°C, más preferiblemente de 20 a 170°C, mediante una mezcladora de Banbury, una mezcladora de Brabender, una mezcladora interna, una amasadora u otra mezcladora, transferir el material amasado a un laminador, añadir el agente de reticulación e ingredientes que son inestables frente al calor y amasado secundario, este preferiblemente bajo condiciones de 10 a 80°C.

Caucho reticulado

40 El caucho reticulado de la presente invención se obtiene al reticular la susodicha composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención.

45 El caucho reticulado de la presente invención se puede producir al usar la composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención y, por ejemplo, moldearla mediante una máquina de moldeo correspondiente a su conformación deseada, tal como una extrusora, una máquina de moldeo por inyección, un compresor o un laminador, calentarla para provocar una reacción de reticulación, y fijar la conformación como caucho reticulado. En este caso, es posible moldearla por adelantado, a continuación reticularla o moldearla y simultáneamente reticularla. La temperatura de moldeo es habitualmente de 10 a 200°C, preferiblemente de 25 a 120°C. La temperatura de reticulación es habitualmente de 100 a 200°C, preferiblemente de 130 a 190°C, mientras que el tiempo de reticulación es habitualmente de 1 minuto a 24 horas, preferiblemente de 2 minutos a 6 horas.

50 Además, dependiendo de la conformación y el tamaño del caucho reticulado, aunque la superficie se reticule, los interiores a veces no se reticularán suficientemente, de modo que el caucho se puede calentar adicionalmente para una reticulación secundaria.

Como el método de calentamiento, se pueden seleccionar adecuadamente calentamiento en prensa, calentamiento con vapor de agua, calentamiento en horno, calentamiento con aire caliente y otros métodos generales que se usan para reticular caucho.

55 El caucho reticulado de la presente invención así obtenido se obtiene al reticular la susodicha composición de

caucho de nitrilo reticulable de la presente invención, de modo que tenga excelentes propiedades físicas normales, resistencia a aceite, resistencia a gasóleo y resistencia a la tracción bajo una alta temperatura.

Por esta razón, el caucho reticulado de la presente invención se puede usar para juntas tóricas, rellenos, diafragmas, retenes para aceite, retenes de ejes, retenes de cojinetes, retenes de bocas de pozo, retenes de compresores para aire, retenes para retener freón o fluorohidrocarburos o dióxido de carbono que se usa para compresores para enfriar dispositivos para acondicionadores de aire o máquinas refrigeradoras de sistemas acondicionadores de aire, retenes para retener dióxido de carbono supercrítico o dióxido de carbono subcrítico que se usa para el medio de lavado en el lavado de precisión, retenes para dispositivos giratorios (cojinetes giratorios, unidades de buje de automóviles, bombas de agua de automóviles, dispositivos de guía lineales y tornillos de bolas), válvulas y asientos de válvula, BOP (obturadores antierupción), cámaras y otros varios elementos de retención); juntas para conductos de entrada que están unidas a piezas de conexión de conductos de entrada y culatas, juntas de la culata que están unidas a piezas de conexión del bloque de cilindros y las culatas, juntas de la tapa de balancines que están unidas a piezas de conexión de tapas de balancines y culatas, juntas del cárter que están unidas a piezas de conexión de cárteres y bloques de cilindros o cajas de cambios, juntas para el uso en separadores de pilas de combustible que están unidas entre pares de alojamientos que montan pilas unitarias provistas de electrodos positivos, placas electrolíticas y electrodos negativos, juntas para el uso en tapas para discos duros, y otros varios tipos de juntas; rodillos para uso en impresión, rodillos para el uso en la fabricación de hierro, rodillos para el uso en la fabricación de papel, rodillos para uso industrial, rodillos para el uso en equipos de oficina, y otros varios tipos de rodillos; correas planas (correas planas de núcleo pelicular, correas planas de cuerda, correas planas estratificadas y correas planas de tipo simple), correas trapeciales (correas trapeciales envueltas, correas trapeciales de borde bajo, etc.), correas trapeciales nervadas (correas trapeciales nervadas sencillas, correas trapeciales nervadas dobles, correas trapeciales nervadas envueltas, correas trapeciales nervadas soportadas en caucho y correas trapeciales nervadas Top Cog), correas para uso en CVT, correas de reglaje, correas dentadas, correas transportadoras, correas sumergidas en aceite y otros varios tipos de correas, manguitos para combustible, manguitos para turboaireadores, manguitos para aceite, manguitos de radiadores, manguitos de calentadores, manguitos para agua, manguitos para frenos de vacío, manguitos de control, manguitos para acondicionadores de aire, manguitos para frenos, manguitos para la dirección asistida, manguitos para aire, manguitos marinos, elevadores, tuberías de descarga y otros varios tipos de manguitos; fuelles CVJ, fuelles de ejes propulsores, fuelles de juntas de velocidad constante, fuelles de piñón y cremallera, y otros varios tipos de fuelles; materiales amortiguadores, reguladores dinámicos, acoplamientos de caucho, resortes neumáticos, amortiguadores de choques y otras piezas de caucho de elementos atenuadores; guardapolvos, elementos interiores de automóviles, neumáticos, cables cubiertos, suelas de zapatos, protectores para ondas electromagnéticas, aglutinantes para tarjetas de circuitos impresos flexibles u otros aglutinantes, separadores de pilas de combustible y también otras aplicaciones amplias en los campos de los cosméticos y los productos farmacéuticos, campos en contacto con alimentos y el campo de la electrónica. Además, entre estos, el caucho reticulado de la presente invención se puede usar adecuadamente para materiales de retenes, juntas, correas o manguitos.

Ejemplos

Más adelante, la presente invención se explicará basándose en ejemplos más detallados, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos. Nótese que, más adelante, las "partes" se basan en peso a menos que se indique otra cosa. Además, las pruebas y evaluaciones se realizaron como sigue.

Composición de caucho

Las relaciones de contenidos de las unidades de monómero que forman el caucho de nitrilo muy saturado se midieron mediante los siguientes métodos.

Esto es, las relaciones de contenidos de las unidades de maleato de mono-n-butilo y las unidades de ácido metacrílico se calcularon al añadir 100 ml de 2-butanona a 0,2 g de caucho de nitrilo muy saturado de 2 mm cuadrados y agitar durante 16 horas, a continuación añadir 20 ml de etanol y 10 ml de agua, mientras se agitaba, usando una solución en etanol hidratado 0,02 N de hidróxido potásico para la valoración a temperatura ambiente mediante timolftaleína como un indicador para encontrar de ese modo el número de moles del grupo carboxilo para 100 g del caucho de nitrilo muy saturado y convertir el número de moles que se encontró en la cantidad de unidades de maleato de mono-n-butilo o unidades de ácido metacrílico.

Las relaciones de contenidos de unidades de 1,3-butadieno y unidades de butadieno saturado se calcularon al usar caucho de nitrilo muy saturado y medir los índices de yodo antes de una reacción de adición de hidrógeno y después de una reacción de adición de hidrógeno (basado en JIS K 6235) .

La relación de contenidos de unidades de acrilonitrilo se calculó al medir el contenido de nitrógeno en el caucho de nitrilo muy saturado mediante el método de Kjeldahl según JIS K6383.

Índice de yodo

El índice de yodo del caucho de nitrilo muy saturado se midió según JIS K6235.

Contenido de grupos carboxilo

5 El contenido se calculó al añadir 100 ml de 2-butanona a 0,2 g de caucho de nitrilo muy saturado de 2 mm cuadrados y agitar durante 16 horas, a continuación añadir 20 ml de etanol y 10 ml de agua y, mientras se agitaba, usar una solución en etanol hidratado 0,02 N de hidróxido potásico para la valoración a temperatura ambiente mediante timolftaleína como un indicador para encontrar de ese modo el número de moles del grupo carboxilo para el caucho de nitrilo muy saturado: 100 g (unidades: ephr).

Viscosidad de Mooney (Mooney del polímero)

La viscosidad de Mooney (Mooney del polímero) del caucho de nitrilo muy saturado se midió según JIS K6300-1 (unidades: [ML₁₊₄, 100°C]).

10 Laminabilidad

La laminabilidad cuando se amasaba la composición de caucho mediante cilindros abiertos se evaluó mediante el siguiente método.

15 Usando cilindros abiertos de 15 cm (6 pulgadas) y con una relación de rotación de 1:1,4, un espacio entre cilindros de 1,4 mm, una temperatura de los cilindros de 50°C, la composición de caucho fue amasada por el cilindro posterior. Se usaron los siguientes criterios de evaluación con 5 puntos que son puntos completos. Cuanto mayor sea el número de puntos, mejor será la capacidad para envolver los cilindros y mejor la laminabilidad. Nótese que, posteriormente, "embolsamiento" es el fenómeno en el que, durante la laminación, el caucho no se envuelve firmemente alrededor de los cilindros y cuelga.

(Criterios de evaluación)

20 Número de puntos 5: Sin ningún embolsamiento, capacidad de envolver los cilindros excepcionalmente buena.

Número de puntos 4: Casi sin embolsamiento, capacidad de envolver los cilindros buena.

Número de puntos 3: Algo de embolsamiento, pero capacidad de envolver los cilindros medianamente buena.

25 Número de puntos 2: Capacidad de envolverse alrededor de los cilindros un tanto posible, pero el embolsamiento se acaba produciendo inmediatamente o el caucho se acaba separando de los cilindros, de modo que la laminabilidad es pobre.

Número de puntos 1: envolvimiento alrededor de los cilindros algo difícil y laminabilidad extremadamente pobre.

Propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, elongación, dureza)

30 La composición de caucho de nitrilo reticulable se puso en un molde de 15 cm verticales, 15 cm horizontales, 0,2 cm de profundidad y se prensó mediante una presión de la prensa de 10 MPa a 170°C durante 20 minutos para obtener un caucho reticulado laminar. A continuación, el caucho reticulado laminar se troqueló hasta una conformación de pesa nº 3 para preparar una probeta. Además, la probeta obtenida se usó para medir la resistencia a la tracción y la elongación del caucho reticulado según JIS K6251 y, además, la dureza del caucho reticulado usando un medidor de la dureza durométrica (tipo A) según JIS K6253.

Prueba de tracción a alta temperatura

35 Se siguió el mismo procedimiento que en la evaluación de las susodichas propiedades físicas normales para obtener caucho reticulado laminar, a continuación, el caucho reticulado laminar obtenido se troqueló hasta una conformación de pesa nº 3 para preparar una probeta. Además, la probeta obtenida se usó para realizar una prueba de tracción a 100°C basada en JIS K6251 usando una máquina para pruebas de tracción con un depósito termostático a fin de medir la resistencia a la tracción y la elongación del caucho reticulado bajo un ambiente de alta temperatura.

40 Prueba de resistencia a gasóleo

45 Se siguió el mismo procedimiento que en la evaluación de las susodichas propiedades físicas normales para obtener caucho reticulado laminar, a continuación, según JIS K6258, el caucho reticulado se sumergió, bajo condiciones de una temperatura de 40°C durante 72 horas, en gasóleo de prueba de isoctano/tolueno = 50/50 (relación en volumen) (Combustible C) a fin de realizar una prueba de resistencia a gasóleo. Además, se midieron los volúmenes del caucho reticulado antes y después de la inmersión en el gasóleo de prueba y la velocidad de cambio de volumen después de la inmersión ΔV (unidad: %) se calculó según "velocidad de cambio de volumen $\Delta V = ([\text{volumen después de la inmersión} - \text{volumen antes de la inmersión}] / \text{volumen antes de la inmersión}) \times 100$ " a fin de evaluar la resistencia a gasóleo. Cuanto menor sea el valor de la velocidad de cambio de volumen ΔV , menor será el grado de hinchamiento debido al gasóleo y mejor la resistencia a gasóleo que se puede juzgar.

50

Prueba de resistencia a aceite

Se siguió el mismo procedimiento que en la evaluación de las susodichas propiedades físicas normales para obtener caucho reticulado laminar, a continuación, según JIS K6258, el caucho reticulado se sumergió, bajo condiciones de una temperatura de 150°C durante 72 horas, en aceite de prueba (IRM903) durante 72 horas a fin de realizar una prueba de resistencia a aceite. Específicamente, se midieron los volúmenes del caucho reticulado antes y después de la inmersión en el combustible de prueba y el cambio del volumen después de la inmersión y la velocidad de cambio de volumen después de la inmersión ΔV (unidad: %) se calculó según "velocidad de cambio de volumen $\Delta V = ([\text{volumen después de la inmersión} - \text{volumen antes de la inmersión}] / \text{volumen antes de la inmersión}) \times 100$ " a fin de evaluar la resistencia a aceite. Cuanto menor sea el valor de la velocidad de cambio de volumen ΔV , menor será el grado de hinchamiento debido al aceite y mejor la resistencia a aceite que se puede juzgar.

Prueba de deformación por compresión

Una composición de caucho de nitrilo reticulado se reticuló en primer lugar mediante prensado usando un molde mediante una temperatura de 170°C durante 25 minutos para obtener un caucho reticulado columnar de 29 mm de diámetro, 12,5 mm de altura. Además, el caucho reticulado obtenido se usó para medir la deformación por compresión según JIS K 6262 bajo una condición que mantiene el caucho reticulado a 150°C durante 72 horas en el estado que lo comprime un 25%. Cuanto menor es el valor, mejor es la resistencia a la deformación por compresión.

Ejemplo de síntesis 1 (Síntesis de caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1))

Se cargaron sucesivamente a un reactor 180 partes de agua intercambiada iónicamente, 25 partes de solución acuosa de dodecilbencenosulfonato sódico de una concentración de 10% en peso, 37 partes de acrilonitrilo, 6 partes de maleato de mono-n-butilo y 0,5 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas interno se reemplazó por nitrógeno tres veces y a continuación se cargaron 57 partes de 1,3-butadieno. El reactor se mantuvo a 5°C y a continuación se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización). Mientras se agitaba, la reacción de polimerización se continuó durante 16 horas. Posteriormente, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona de una concentración de 10% en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización y a continuación se usó un evaporador giratorio con una temperatura del agua de 60°C para retirar los monómeros residuales y obtener un látex de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (concentración de contenido de sólidos aproximadamente 30% en peso).

Posteriormente, para hacer el contenido de paladio con respecto al peso seco de caucho contenido en el látex, que se obtiene mediante lo anterior, 1.000 ppm, el autoclave se cargó con el látex y un catalizador de paladio (solución de mezcla de solución en acetona de acetato de paladio al 1% en peso e igual peso de agua intercambiada iónicamente) y se realizó una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50°C durante 6 horas para obtener un látex de caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1).

Además, se añadieron dos volúmenes de metanol al látex obtenido para coagularlo y a continuación el resultado se filtró para retirar los sólidos (grumos). Los grumos se secaron a vacío a 60°C durante 12 horas para obtener el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1). La composición del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (a1) obtenida era 35,6% en peso de unidades de acrilonitrilo, 59,0% en peso de unidades de butadieno (incluyendo partes saturadas) y 5,4% en peso de unidades de maleato de mono-n-butilo. El índice de yodo fue 7, el contenido de grupos carboxilo fue $3,1 \times 10^{-2}$ ephr y la viscosidad de Mooney del polímero $[ML_{1+4}, 100^\circ C]$ fue 55.

Ejemplo de síntesis 2 (Síntesis de caucho de nitrilo muy saturado (a2))

En un reactor, se disolvieron 0,2 partes de carbonato sódico en 200 partes de agua intercambiada iónicamente. Se añadieron a esto 2,25 partes de jabón potásico de ácido graso (sal potásica de ácido graso) para preparar una solución acuosa de jabón. Además, se cargaron sucesivamente a esta solución acuosa de jabón 42 partes de acrilonitrilo y 0,45 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas interno se sustituyó por nitrógeno tres veces y a continuación se cargaron 58 partes de 1,3-butadieno. Posteriormente, el interior del reactor se mantuvo a 5°C y a continuación se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización), un agente reductor y un agente quelante en cantidades adecuadas. Mientras se mantenía la temperatura a 5°C, se realizó una reacción de polimerización durante 16 horas. Posteriormente, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona de una concentración de 10% en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización y a continuación se usó un evaporador giratorio con una temperatura del agua de 60°C para retirar el monómero residual para obtener un látex de caucho de nitrilo (concentración de contenido de sólidos de aproximadamente 25% en peso).

Posteriormente, el látex obtenido del susodicho modo se agitó mientras se añadía una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad de 3% en peso con respecto a la cantidad del caucho de nitrilo a fin de coagular el látex, a continuación el resultado se lavó con agua mientras se filtraba, a continuación se secó a vacío a 60°C durante 12 horas para obtener caucho de nitrilo. Además, el caucho de nitrilo obtenido se disolvió en acetona hasta una concentración de 12%. Esto se puso en un autoclave, a continuación se añadió un catalizador de paladio-silíce al

caucho de nitrilo hasta 500 ppm en peso y se realizó una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 3,0 MPa. Después del final de la reacción de adición de hidrógeno, el caucho se vertió en una gran cantidad de agua para hacer que se coagulara y se obtuvo mediante filtración caucho de nitrilo muy saturado (a2) y se secó. La composición del caucho de nitrilo muy saturado (a2) obtenido fue 40,5% en peso de unidades de acrilonitrilo y 59,5% en peso de unidades de butadieno (incluyendo partes saturadas). El índice de yodo fue 7, mientras que la viscosidad de Mooney del polímero [ML₁₊₄, 100°C] fue 100. Además, se midió el contenido de grupos carboxilo del caucho de nitrilo muy saturado (a2) según el susodicho método, con lo que era menor que el límite de detección. Sustancialmente, no contenía grupos carboxilo.

Ejemplo de síntesis 3 (Síntesis de caucho de nitrilo muy saturado que contiene unidades de ácido metacrílico)

Se cargaron sucesivamente a un reactor 180 partes de agua intercambiada iónicamente, 25 partes de solución acuosa de dodecilsulfonato sódico de una concentración de 10% en peso, 37 partes de acrilonitrilo, 4 partes de ácido metacrílico y 0,5 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas interno se reemplazó por nitrógeno tres veces y a continuación se cargaron 59 partes de 1,3-butadieno. El reactor se mantuvo a 5°C y a continuación se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización). Mientras se agitaba, la reacción de polimerización se continuó durante 16 horas. Posteriormente, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona de una concentración de 10% en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización y a continuación se usó un evaporador giratorio con una temperatura del agua de 60°C para retirar los monómeros residuales y obtener un látex de caucho de nitrilo que contiene unidades de ácido metacrílico (concentración de contenido de sólidos aproximadamente 30% en peso).

Posteriormente, se efectuó una reacción de adición de hidrógeno sobre el látex obtenido del mismo modo que en el susodicho Ejemplo de síntesis 1 para obtener un látex de caucho de nitrilo muy saturado que contiene unidades de ácido metacrílico. Este se coaguló, se filtró y se secó a vacío para obtener un caucho de nitrilo muy saturado que contiene unidades de ácido metacrílico. La composición del caucho de nitrilo muy saturado que contiene unidades de ácido metacrílico obtenido fue 36% en peso de unidades de acrilonitrilo, 61% en peso de unidades de butadieno (incluyendo partes no saturadas) y 3% en peso de unidades de ácido metacrílico. El índice de yodo fue 9, el contenido de grupos carboxilo fue $3,5 \times 10^{-2}$ ephr y la viscosidad de Mooney del polímero [ML₁₊₄, 100°C] fue 68.

Ejemplo 1

Se amasaron 21 partes del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (a1) obtenido en el Ejemplo de síntesis 1, 49 partes del caucho de nitrilo muy saturado (a2) obtenido en el Ejemplo de síntesis 2 y 30 partes de nailon 12 (nombre del producto "UBESTA 3014U", elaborado por Ube Industries, punto de fusión 180°C, donde el punto de fusión de la resina de poliamida es la temperatura de fusión máxima medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) definida por JIS K7121), usando una extrusora de doble tornillo a 220°C para obtener una composición de caucho de nitrilo muy saturado.

Además, se usó una mezcladora de Banbury para añadir y amasar con 100 partes de la composición de caucho de nitrilo muy saturado obtenida anteriormente 40 partes de carbono MT (nombre del producto "Thermax MT", elaborado por Cancarb, negro de carbono), 10 partes de trimelitato de tri-2-etilhexilo (nombre del producto "ADK CIZER C-8", elaborado por ADEKA, plastificante), 1,5 partes de 4/4'-di-(α,α -dimetilbencil)difenilamina (nombre del producto "Nocrac CD", elaborado por Ouchi Shinko Chemical Industries, agente antienviejecimiento) y 1 parte de ácido esteárico. Posteriormente, la mezcla se transfirió a los cilindros, donde se añadieron 7 partes de producto de 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno al 40% (nombre del producto "Vul Cup 40KE", elaborado por GEO Specialty Chemicals Inc., agente de reticulación que contiene peróxido orgánico) y se amasaron para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable.

Además, los susodichos métodos se usaron para la evaluación y las pruebas de la laminabilidad, las propiedades físicas normales, la prueba de tracción a alta temperatura, la resistencia a gasóleo, la resistencia a aceite y la resistencia a la deformación por compresión. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por cambiar la temperatura cuando se usa una extrusora de doble tornillo para amasar el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), caucho de nitrilo muy saturado (a2) y nailon 12 desde 220°C hasta 320°C, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por combinar, en lugar de nailon 12, la misma cantidad de nailon 6 (nombre del producto "UBE nailon P1011U", elaborado por Ube Industries, punto de fusión 220°C), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

5 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por cambiar la cantidad del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (a1) de 21 partes a 10,5 partes y la cantidad del caucho de nitrilo muy saturado (a2) de 49 partes a 59,5 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el in Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

10 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por cambiar la cantidad del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) de 21 partes a 24 partes, la cantidad del caucho de nitrilo muy saturado (a2) de 49 partes a 56 partes y la cantidad de nailon 12 de 30 partes a 20 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

15 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por no combinar un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y cambiar la cantidad del caucho de nitrilo muy saturado (a2) de 49 partes a 70 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

20 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por cambiar la temperatura de amasado de 220°C a 320°C, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

25 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por combinar, en lugar de nailon 12, la misma cantidad de nailon 6, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 2 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

30 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por usar, en lugar del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), la misma cantidad del caucho de nitrilo muy saturado que contiene unidades de ácido metacrílico obtenido en el Ejemplo de síntesis 3, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para obtener una composición de caucho reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

35 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por no combinar un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y cambiar la cantidad del caucho de nitrilo muy saturado (a2) de 49 partes a 80 partes y la cantidad del nailon 12 de 30 partes a 20 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 6

40 Cuando se prepara una composición de caucho de nitrilo reticulable, excepto por no usar el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (a1) y nailon 12 y suministrar directamente 100 partes de caucho de nitrilo muy saturado (a2) a una mezcladora de Banbury, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Esto es, en el Ejemplo comparativo 6, no se usaron caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) ni nailon 12, de modo que no se realizó el amasado del caucho de nitrilo muy saturado y la resina de poliamida (nailon 12) usando una extrusora de doble tornillo.

Ejemplo comparativo 7

50 Cuando se prepara una composición de caucho de nitrilo reticulable, excepto por no usar nailon 12 y suministrar directamente 30 partes de un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y 70 partes de caucho de nitrilo muy saturado (a2) a una mezcladora de Banbury, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Esto es, en el Ejemplo comparativo 7, no se usa nailon 12, de modo que no se realizó el amasado del caucho de nitrilo muy saturado y la resina de poliamida (nailon 12) usando una extrusora de doble

tornillo.

Ejemplo comparativo 8

5 Cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo muy saturado, excepto por no combinar un caucho de nitrilo muy saturado (a2) y cambiar la cantidad del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) de 21 partes a 70 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplos					Ejemplos comparativos							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8
Formulación													
Caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (a1)	21	21	21	10,5	24	-	-	-	-	-	-	30	70
Caucho de nitrilo muy saturado (a2)	49	49	49	59,5	56	70	70	70	49	80	100	70	-
Caucho de nitrilo muy saturado que contiene unidades de ácido metacrílico	-	-	-	-	-	-	-	-	21	-	-	-	-
Nailon 12	30	30	-	30	20	30	30	-	30	20	-	-	30
Nailon 6	-	-	30	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
Negro de carbono MT	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Trimelitato de tri-2-etilhexilo	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
4,4'-di-(α,α -dimetilbencil)difenilamina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,3-bis(t-butilperoxisopropil)benzeno (producto al 40%)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Temperatura de amasado del caucho de nitrilo muy saturado y la resina de poliámid	220	320	320	320	220	220	320	320	320	220	Sin amasado con doble tornillo	Sin amasado con doble tornillo	220
Laminabilidad													
Puntuación de evaluación (total 5 puntos)	3	4	4	4	4	1	2	2	2	2	4	4	3
Propiedades físicas normales													
Resistencia a la tracción	28,7	28,1	29,2	26,1	23,9	16,3	15,4	15,8	21,7	16,8	20,0	21,0	24,1
Elongación	260	240	230	240	300	230	240	260	230	250	380	390	300
Dureza (DURO A)	81	78	78	78	70	85	83	84	83	73	61	62	81
Prueba de tracción a alta temperatura													
Resistencia a la tracción	17,8	17,1	16,5	15,2	13,1	10,1	9,0	7,4	11,4	7,9	5,4	4,3	10,3
Elongación	150	150	140	140	150	120	120	130	130	120	140	130	140
Prueba de resistencia a gasóleo (Combustible C, 40°C, 72 horas)													
Velocidad de cambio de volumen	+31,7	+30,1	+32,3	+30,7	38,3	+32,8	+33,0	+33,4	+34,0	+38,9	+48,3	+50,1	+33,9
Prueba de resistencia a aceite (IRM903, 150°C, 72 horas)													
Velocidad de cambio de volumen	+0,8	+0,4	+1,0	+0,3	+2,6	+0,8	+0,5	+1,1	+1,2	+2,7	+5,5	+6,2	+1,5
Resistencia a la deformación por compresión (150°C, 72 horas)													
Deformación por compresión	42	33	37	32	38	56	40	46	51	55	23	28	68

ES 2 561 718 T3

- 5 A partir de la Tabla 1, cuando se usó una composición de caucho de nitrilo muy saturado que contenía el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), caucho de nitrilo muy saturado (a2) y resina de poliamida, la laminabilidad fue excelente, se pudo evitar que aumentara demasiado la dureza del producto reticulado del caucho reticulado obtenido, y la resistencia a aceite, la resistencia a gasóleo y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura fueron excelentes (Ejemplos 1 a 5) .
- Por otra parte, cuando no se combinó el caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), la laminabilidad fue inferior, la resistencia a la tracción y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura del caucho reticulado obtenido se hicieron inferiores (Ejemplo comparativos 1 a 3 y 5) y la dureza también acabó siendo superior (Ejemplo comparativos 1 a 3) .
- 10 Además, cuando se usó un caucho de nitrilo muy saturado que contiene unidades de ácido metacrílico en lugar del caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), la laminabilidad fue inferior, la dureza del caucho reticulado obtenido acabó siendo superior y la resistencia a la tracción y la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura se hicieron inferiores (Ejemplo comparativo 4) .
- 15 Además, cuando no se combinó una resina de poliamida, la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura, la resistencia a aceite y la resistencia a gasóleo del caucho reticulado obtenido se hicieron inferiores (Ejemplos comparativos 6 y 7) .
- Y, cuando no se combinó el caucho de nitrilo muy saturado (a2), la resistencia a la tracción bajo una alta temperatura y la resistencia a la deformación por compresión se hicieron inferiores (Ejemplo comparativo 8).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho de nitrilo muy saturado que contiene: un caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) que contiene de 15 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, de 1 a 60% en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y de 25 a 84% en peso de unidades de monómero de dieno conjugado que incluyen una parte saturada y tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menos, un caucho de nitrilo muy saturado (A2) que contiene de 15 a 60% en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y de 39,1 a 85% en peso de unidades de monómero de dieno conjugado que incluyen una parte saturada, tiene un contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de 0,9% en peso o menos, y tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menos, y una resina de poliamida (B), en donde la relación de contenidos de dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) es, en relación en peso de "caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1):caucho de nitrilo muy saturado (A2)", de 2:98 a 98:2 y el contenido de dicha resina de poliamida (B) con respecto a la cantidad total de dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) es, en relación en peso de "cantidad total de caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) y caucho de nitrilo muy saturado (A2):contenido de resina de poliamida (B)", de 95:5 a 50:50.
2. La composición de caucho de nitrilo muy saturado según la reivindicación 1, en la que dicha resina de poliamida (B) tiene un punto de fusión de 100 a 300°C.
3. La composición de caucho de nitrilo muy saturado según la reivindicación 1 o 2, en la que las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1) son unidades de éster monoalquílico de ácido maleico.
4. La composición de caucho de nitrilo muy saturado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se obtiene al amasar dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) y dicha resina de poliamida (B) a una temperatura de 200°C o más.
5. La composición de caucho de nitrilo muy saturado según la reivindicación 4, que se obtiene al amasar dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) y dicha resina de poliamida (B) a una temperatura de 200°C o más mediante una extrusora de doble tornillo.
6. Una composición de caucho de nitrilo reticulable obtenida al combinar un agente de reticulación que contiene peróxido orgánico (C) en la composición de caucho de nitrilo muy saturado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Un caucho reticulado obtenido al reticular la composición de caucho de nitrilo reticulable según la reivindicación 6.
8. El caucho reticulado según la reivindicación 7, que es un material para retenes, una junta, una correa o un manguito.
9. Un método de producción de la composición de caucho de nitrilo muy saturado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende amasar dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) y dicha resina de poliamida (B) a una temperatura de 200°C o más.
10. El método de producción de la composición de caucho de nitrilo muy saturado según la reivindicación 9, en el que el amasado de dicho caucho de nitrilo muy saturado que contiene grupos carboxilo (A1), dicho caucho de nitrilo muy saturado (A2) y dicha resina de poliamida (B) se realiza usando una extrusora de doble tornillo.