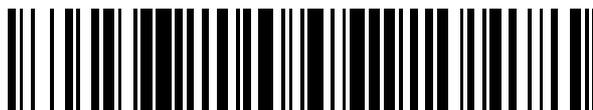


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 838**

51 Int. Cl.:

C08L 13/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.12.2011 PCT/JP2011/080087**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12090941**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2011 E 11854050 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2660285**

54 Título: **Composición de caucho y producto de caucho reticulado**

30 Prioridad:

27.12.2010 JP 2010290071

17.03.2011 JP 2011058938

29.07.2011 JP 2011166331

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

27.10.2016

73 Titular/es:

ZEON CORPORATION (100.0%)

6-2, Marunouchi 1-chome

Chiyoda-ku, Tokyo 100-8246, JP

72 Inventor/es:

NAKASHIMA, TOMONORI;

MORI, KENTAROU;

SAKAMOTO, MASATO y

EMORI, NOBUYOSHI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 587 838 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 y producto de caucho reticulado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho de nitrilo que tiene excelente capacidad de trabajo y puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en propiedades físicas normales y resistencia en frío y tiene poco cambio en propiedades físicas aún cuando se utiliza en contacto con aceite, y al caucho reticulado que se obtiene utilizando esa composición de caucho de nitrilo. Además, la presente invención se refiere a una composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento que puede proporcionar caucho reticulado bajo en la resistencia a la fricción superficial y al caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento que se obtiene
10 utilizando esa composición de caucho.

Técnica antecedente

Desde el pasado, el caucho de nitrilo (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno) se ha utilizado como un material para mangueras, tubos, y otras piezas de caucho de uso automotriz haciendo uso de su resistencia al aceite, propiedades mecánicas, resistencia química, etc.: Además, el caucho de nitrilo hidrogenado (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado) que se obtiene por hidrogenación de los enlaces dobles de carbono-carbono en la cadena principal del polímero del caucho de nitrilo es más excelente en resistencia al calor, por lo que está
15 siendo utilizado para sellados, cintas, mangueras, diafragmas, y otras piezas de caucho.

Como composiciones de dicho caucho de nitrilo, por ejemplo, el Documento patente 1 propone una composición de caucho de nitrilo que contiene caucho de nitrilo hidrogenado que tiene unidades monoméricas de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y un agente de reticulación a base de poliamina y acelerador de reticulación básico. Obsérvese que, en el Documento Patente 1, para mejorar la capacidad de trabajo de la composición de caucho de nitrilo y las propiedades físicas normales y resistencia en frío cuando se convierte en un producto reticulado, se utiliza un agente plastificante. Sin embargo, al mezclar un agente plastificante en una composición de caucho de nitrilo de esta manera, mientras se mejoran la capacidad de trabajo, propiedades físicas normales, y resistencia en frío, cuando se utiliza para aplicaciones en contacto con aceite (por ejemplo, correas, mangueras, juntas, etc., para su uso como pieza de automóvil), se planteaba el problema de que el producto reticulado terminaba cayendo en las propiedades físicas (por ejemplo, dureza o resistencia en frío) .
20

El documento JP 2002-212341 A se refiere al problema para obtener una composición de material de caucho que tiene excelente resistencia a la abrasión y ligera generación de calor por la fricción que se puede usar adecuadamente para un dispositivo de sellado de un aparato de laminado para ser utilizado por lubricación con grasa en un ambiente hostil en el que existe una gran cantidad de agua y polvo. Como solución a este problema, el documento describe una composición de material de caucho que comprende 100 partes en peso de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado y 20-90 partes en peso de negro de de humo.
25

Documentos de la técnica antecedente

35 Documentos patente

Documento patente 1: Publicación de patente japonesa No. 2001-55471A (Patente estadounidense No. 6.657.014)

Divulgación de la invención

Problema a ser resuelto por la invención

40 La presente invención tiene como objeto la provisión de una composición de caucho de nitrilo que tiene excelente capacidad de trabajo y puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en propiedades físicas normales y resistencia en frío y tiene poco cambio en las propiedades físicas (por ejemplo, cambios en dureza y resistencia en frío) aún cuando es utilizado en contacto con aceite y caucho reticulado que se obtiene utilizando esa composición de caucho de nitrilo. Además, la presente invención tiene como objeto la provisión de una composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento que puede proporcionar caucho reticulado con baja resistencia a la fricción superficial y caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento que se obtiene utilizando esa
45 composición de caucho.

Medios para resolver los problemas

Los inventores se dedicaron a la investigación intensiva sobre la relación entre el caucho que contiene un grupo carboxilo y un aceite de silicona reactivo a fin de lograr el objeto anterior y, como resultado descubrieron lo siguiente.

50 Es decir, primero, los inventores descubrieron que una composición de caucho de nitrilo que comprende un caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo en la que se mezcla un aceite de silicona reactivo puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en propiedades físicas normales y resistencia en frío y que tiene poco cambio en las

propiedades físicas even cuando es utilizado en contacto con aceite. Además, segundo, los inventores descubrieron que una composición de caucho que comprende a caucho que contiene grupo carboxilo con una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados y una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen átomos de halógeno en cantidades predeterminadas o menos y en la que un aceite de silicona reactivo es mezclado puede proporcionar un caucho reticulado que tiene baja resistencia a la fricción superficial y que el caucho reticulado es apropiado para aplicaciones de miembros de sellado de piezas de deslizamiento. Además, los inventores completaron la presente invención en base a estos descubrimientos.

Es decir, de acuerdo a la presente invención, se proporciona una composición de caucho de nitrilo que contiene un caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, un aceite de silicona reactivo y al menos un agente de reticulación que se selecciona del grupo que consiste en un agente de reticulación a base de peróxido orgánico y agente de reticulación a base de poliamina; en la que dicho aceite de silicona reactivo tiene al menos un grupo reactivo que se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo mercapto, grupo epoxi, grupo carboxilo, grupo acrílico, y grupo metacrilo.

En la composición de caucho de nitrilo de la presente invención, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo preferentemente tiene un índice de yodo de 120 o menos.

En la composición de caucho de nitrilo de la presente invención, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo preferentemente contiene unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado 5 a 60 % en peso, unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo 0,1 a 20 % en peso, y unidades de monómero de dieno conjugado 15 a 94,9 % en peso.

Además, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención preferentemente además contiene sílice.

Alternativamente, de acuerdo a la presente invención, se proporciona una composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento que contiene un caucho que contiene grupo carboxilo que contiene: unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo en una relación de 0,1 a 20 % en peso, una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados de 20 % en peso o menos, y una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen átomos de halógeno de 5 % en peso o menos; un aceite de silicona reactivo que tiene al menos un grupo reactivo que se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo mercapto, grupo epoxi, grupo carboxilo, grupo acrílico, y grupo metacrilo; y al menos un agente de reticulación que se selecciona del grupo que consiste en un agente de reticulación a base de peróxido orgánico y agente de reticulación a base de poliamina.

En la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención, el caucho que contiene grupo carboxilo es preferentemente un caucho de nitrilo altamente saturado que contiene unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado en una relación de 5 a 60 % en peso.

Además, de acuerdo a la presente invención, se proporciona caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba. El caucho reticulado es preferentemente un miembro de sellado, cinturón, manguera, o junta.

Además, de acuerdo a la presente invención, se proporciona caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho mencionada más arriba para su uso como miembro de deslizamiento. El caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento es preferentemente un miembro de sellado para partes deslizantes.

Efectos de la invención

De acuerdo a la presente invención, es posible proporcionar una composición de caucho de nitrilo que tiene excelente capacidad de trabajo y pueda proporcionar caucho reticulado que es excelente en propiedades físicas normales y resistencia en frío y tiene poco cambio en propiedades físicas (por ejemplo, cambios en dureza y resistencia en frío) aún cuando se utiliza en contacto con aceite y caucho reticulado que se obtiene utilizando esa composición de caucho de nitrilo.

Además, de acuerdo a la presente invención, es posible proporcionar una composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento que puede proporcionar caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento con baja resistencia a la fricción superficial y que es apropiado para aplicaciones de miembros de sellado de piezas de deslizamiento y caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento que se obtiene utilizando esa composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento y que tiene baja resistencia a la fricción superficial.

Descripción de las realizaciones

Composición de caucho de nitrilo

Primero, se explicará la composición de caucho de nitrilo de la presente invención.

La composición de caucho de nitrilo de la presente invención contiene caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, un aceite de silicona reactivo y al menos un agente de reticulación como se define más arriba.

Caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo

5 El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención es caucho que se obtiene por la copolimerización de un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, monómero que contiene grupo carboxilo, y otro monómero copolimerizable que se añade según sea necesario.

10 El monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado no es particularmente limitado en tanto que sea un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que tiene un grupo nitrilo. Por ejemplo, pueden mencionarse acrilonitrilo; α -cloroacrilonitrilo, α -bromoacrilonitrilo, y otro α -halogenoacrilonitrilo; metacrilonitrilo, y otro α -alquil acrilonitrilo; etc. Entre estos también, son preferentes acrilonitrilo y metacrilonitrilo, mientras que acrilonitrilo es más preferente. Un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado puede utilizarse como un tipo simple sólo o como una pluralidad de tipos juntos.

15 El contenido de unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es preferentemente 5 a 60 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 10 a 55 % en peso, aún más preferentemente 15 a 50 % en peso. Si el contenido de unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de disminuir en la resistencia al aceite, mientras que por el contrario, si es demasiado grande, puede disminuir la resistencia en frío.

20 El monómero que contiene grupo carboxilo no es particularmente limitado siempre que el monómero que pueda copolimerizarse con un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y tenga al menos un grupo carboxilo (libre) no sustituido que no esté esterificado. Al utilizar un monómero que contiene grupo carboxilo, es posible introducir un grupo carboxilo en el caucho de nitrilo.

25 Como monómero que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención, por ejemplo, puede mencionarse un monómero de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, monómero de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado, monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, etc. También, el monómero que contiene grupo carboxilo también puede incluir un monómero, donde el grupo carboxilo del monómero forma un carboxilato. : Además, en un anhídrido de un ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado, el grupo anhídrido de ácido se escinde después de la copolimerización para formar un grupo carboxilo, por lo que este puede ser utilizado como un monómero que contiene grupo carboxilo.

30 Como monómero de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, pueden mencionarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, etc.

Como monómero de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado, pueden mencionarse ácido fumárico, ácido maleico, y otros ácidos butenodioicos, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido alilmalónico, ácido teracónico, etc. Además, como anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes α,β -insaturados, pueden mencionarse anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, etc.

35 Como monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, pueden mencionarse maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo, maleato de mono n-butilo, y otro monoalquil ésteres de ácido maleico; maleato de monociclohexilo, maleato de monocicloheptilo, y otros monocicloalquil ésteres de ácido maleico; maleato de monometilciclohexilo, maleato de monoetilciclohexilo, y otros cicloalquil monoalquil ésteres de ácido maleico; fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo, fumarato de mono n-butilo, y otro monoalquil ésteres de ácido fumárico; fumarato de monociclohexilo, fumarato de monocicloheptilo, y otros monocicloalquil ésteres de ácido fumárico; fumarato monometilciclohexilo, fumarato de monoetilciclohexilo, y otros monoalquil cicloalquil ésteres de ácido fumárico; citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo, citraconato de mono n-butilo, y otros monoalquil ésteres de ácido citracónico; citraconato de monociclohexilo, citraconato de monocicloheptilo, y otros monocicloalquil ésteres de ácido citracónico; citraconato de monometilciclohexilo, citraconato de monoetilciclohexilo, y otros monoalquil cicloalquil ésteres de ácido citracónico; itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo, itaconato de mono n-butilo, y otros monoalquil ésteres de ácido itacónico; itaconato de monociclohexilo, itaconato de monocicloheptilo, y otros monocicloalquil ésteres de ácido itacónico; itaconato de monometilciclohexilo, itaconato de monoetilciclohexilo, y otros monoalquil cicloalquil ésteres de ácido itacónico; etc.

50 El monómero que contiene grupo carboxilo puede utilizarse como un tipo simple solo o como una pluralidad de tipos juntos. Entre estos también, debido a que los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven más notables, un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es preferente, un monoalquiléster de ácido maleico es más preferente, y maleato de mono n-butilo es particularmente preferente. Obsérvese que, el monoalquil éster de ácido maleico mencionado más arriba preferentemente tiene un grupo alquilo de 2 a 8 átomos de carbono.

El contenido de unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo es preferentemente 0,1 a 20 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 0,2 a 15 % en peso, aún más preferentemente 0,5 a 10 % en peso. Si el contenido de unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de deteriorarse en la resistencia mecánica y deformación permanente por compresión, mientras que por el contrario si es demasiado grande, la composición de caucho de nitrilo es susceptible de deteriorarse en la estabilidad en quemadura o el caucho reticulado obtenido es susceptible de disminuir en la resistencia a la fatiga.

Además, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención es preferentemente uno que es copolimerizado, además del monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y monómero que contiene grupo carboxilo, monómeros de dieno conjugados, desde el punto de vista del producto reticulado obtenido que expresa la elasticidad del caucho.

Como monómero de dieno conjugado que forma las unidades de monómero de dieno conjugado, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, cloropreno, y otros monómeros de dieno conjugado que contienen 4 a 6 átomos de carbono son preferentes, 1,3-butadieno y isopreno son más preferentes, y 1,3-butadieno es particularmente preferente. El monómero de dieno conjugado puede utilizarse como un tipo simple solo o como una pluralidad de tipos juntos.

El contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es preferentemente 15 a 94,9 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 20 a 89,8 % en peso, más preferentemente 25 a 84,5 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de disminuir en la elasticidad del caucho, mientras que por el contrario si es demasiado grande, la resistencia al calor y la estabilidad química pueden deteriorarse. Obsérvese que, el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado mencionadas más arriba es, en el caso de la realización de la hidrogenación posterior mencionada, el contenido, incluyendo también la parte hidrogenada.

Además, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención puede copolimerizarse junto con el monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, monómero que contiene grupo carboxilo, y monómero de dieno conjugado con otro monómero que puede copolimerizarse con los mismos. Como tal otro monómero, puede ilustrarse etileno, un monómero de α -olefina, monómero de vinilo aromático, monómero de éster de ácido carboxílico α , β -etilénicamente insaturado (excepto uno que corresponde al "monómero que contiene grupo carboxilo" mencionado más arriba), monómero de vinilo que contiene flúor, agente antienviejecimiento copolimerizable, etc.

Como monómero α -olefina, es preferente un monómero que contiene 3 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, puede mencionarse propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.

Como monómero de vinilo aromático, por ejemplo, puede mencionarse estireno, *a*-metilestireno, vinilpiridina, etc.

Como monómero de éster de ácido carboxílico α , β -etilénicamente insaturado, por ejemplo, pueden mencionarse 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 mismos que más adelante) que tienen grupos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono; acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxietilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos alcoxiálquilo con 2 a 12 átomos de carbono; acrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianobutilo, y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos cianoalquilo con 2 a 12 átomos de carbono; acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxiopropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos hidroxialquilo con 1 a 12 átomos de carbono; acrilato de trifluoroetilo, metacrilato de tetrafluoropropilo, y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos fluoroalquilo con 1 a 12 átomos de carbono; maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo, y otros dialquilésteres de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado; acrilato de dimetilaminometilo, acrilato de dietilaminoetilo, y otros ésteres de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado que contiene grupo dialquil amino; etc.

Como monómero de vinilo que contiene flúor, por ejemplo, puede mencionarse, éter fluoroetilvinílico, éter fluoropropilvinílico, *o*-trifluorometilestireno, pentafluorobenzoato de vinilo, difluoroetileno, tetrafluoroetileno, etc.

Como agente antienviejecimiento copolimerizable, por ejemplo, puede mencionarse N-(4-anilino)acrilamida, N-(4-anilino)metacrilamida, N-(4-anilino)cinamamida, N-(4-anilino)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina, N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina, etc..

Estos otros monómeros copolimerizables pueden utilizarse juntos en una pluralidad de tipos. El contenido de las unidades de los otros monómeros es preferentemente 50 % en peso o menos con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 30 % en peso o menos, aún más preferentemente 10 % en peso o menos.

El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo tiene un índice de yodo de preferentemente 120 o menos, más preferentemente 60 o menos, aún más preferentemente 40 o menos, particularmente preferentemente 30 o menos.

Al hacer que el índice de yodo sea 120 o menos, el caucho reticulado obtenido puede mejorarse en la resistencia al calor y resistencia al ozono.

5 El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo tiene una viscosidad Mooney de polímero (ML_{1+4} , 100°C) de preferentemente 10 a 200, más preferentemente 15 a 150, aún más preferentemente 15 a 100, particularmente preferentemente 30 a 70. Si el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo tiene una viscosidad Mooney de polímero que es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido es susceptible de disminuir en las propiedades mecánicas, mientras que por el contrario si es demasiado alto, la composición de caucho de nitrilo puede disminuir en la capacidad de trabajo.

10 Además, en el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, el contenido de los grupos carboxilo, es decir, el número de moles del grupo carboxilo por 100 g del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, es preferentemente 5×10^{-4} a 5×10^{-1} ephr, más preferentemente 1×10^{-3} a 1×10^{-1} ephr, particularmente preferentemente 5×10^{-3} a 6×10^{-2} ephr. Si el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo tiene un contenido de grupo carboxilo que es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de disminuir en la resistencia mecánica, mientras que si es demasiado grande, la resistencia en frío puede disminuir.

15 El procedimiento de producción del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo de la presente invención no es particularmente limitado, pero es preferente producir el mismo mediante la utilización de polimerización en emulsión utilizando un agente emulsionante para copolimerizar los monómeros mencionados más arriba para preparar un látex de caucho de copolímero e hidrogenar el mismo. En el momento de la polimerización en emulsión, puede utilizarse un agente emulsionante, iniciador de polimerización, ajustador de peso molecular, u otro material secundario de polimerización habitualmente utilizado.

20 El agente emulsionante no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, pueden mencionarse polioxietilenoalquil éter, polioxietilenoalquilfenol éter, polioxietilenoalquil éster, polioxietilenoorbitanalquil éster, otro agente emulsionante no iónico y; una sal de ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, otro ácido graso y, dodecibenceno sulfonato de sodio y otro sulfonato de alquilbenceno, sal de éster sulfúrico de alcohol superior, sal de ácido alquil sulfosuccínico, y otro agente emulsionante aniónico; sulfoéster de ácido carboxílico α, β -insaturado, éster de sulfato de ácido carboxílico α, β -insaturados, ariléter de sulfoalquilo, y otro agente emulsionante copolimerizable; etc. La cantidad de uso del agente emulsionante es preferentemente 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

30 El iniciador de polimerización no es particularmente limitado si un iniciador radical, pero pueden mencionarse persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, perfosfato de potasio, peróxido de hidrógeno, y 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 y otros peróxidos orgánicos; azobisisobutironitrilo, azobis-2,4-dimetil valerónitrilo, azobisciclohexano carbonitrilo, metil azobisisobutirato, y otros compuestos azoicos; etc. Estos iniciadores de polimerización pueden utilizarse solos o en dos o más tipos combinados. Como iniciador de polimerización, es preferente el peróxido inorgánico u orgánico. Cuando se usa el peróxido como iniciador de polimerización, puede combinarse con hidrógeno sulfito de sodio, sulfato ferroso, y otro agente reductor para su uso como un iniciador de polimerización a base de redox. La Cantidad de uso del iniciador de polimerización es preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

45 El ajustador de peso molecular no es particularmente limitado, pero, pueden mencionarse t-dodecil mercaptano, n-dodecil mercaptano, octil mercaptano, y otros mercaptanos; tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, bromuro de metileno, y otro hidrocarburo halogenado; dímero de D-metilestireno; disulfuro de tetraetilthiuram, disulfuro de dipentametileno, disulfuro xantogen de diisopropilo, y otros compuestos que contienen azufre, etc. Estos pueden utilizarse solos o en dos o más tipos combinados. Entre estos también, son preferentes los mercaptanos, y t-dodecil mercaptano es más preferente. La cantidad de uso del ajustador de peso molecular es preferentemente 0,1 a 0,8 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

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

50 En el momento de la polimerización en emulsión, además, de acuerdo con la necesidad, puede utilizarse un estabilizador, dispersante, ajustador de pH, desoxidante, ajustador de tamaño de partícula, u otro material de polimerización secundario. En el caso de la utilización de estos, los tipos y cantidades de uso también no son limitados.

55 Obsérvese que, cuando el copolímero obtenido mediante la copolimerización tiene un índice de yodo superior a 120, también es posible hidrogenar el copolímero (realizar una reacción de adición de hidrógeno) con el fin de hacer que el índice de yodo sea de 120 o menor. En este caso, el procedimiento de hidrogenación no es particularmente limitado. Un procedimiento conocido puede ser empleado.

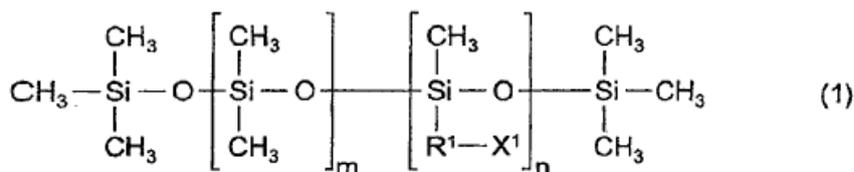
Aceite de silicona reactivo

El aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención es aceite de silicona que tiene grupos reactivos y actúa como un agente plastificante en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención. Además, el aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención forma enlaces químicos con el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo al reticular la composición de caucho de nitrilo para obtener caucho reticulado.

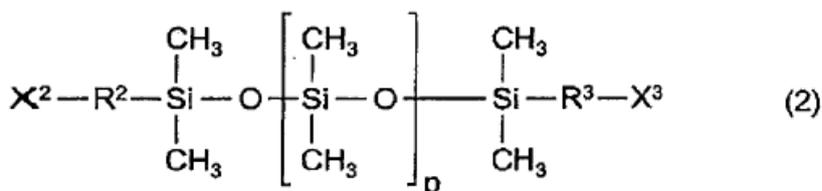
Por este motivo, en la presente invención, mediante la adición de un aceite de silicona reactivo, debido a su acción como agente plastificante en una composición de caucho de nitrilo, éste puede actuar como un agente plastificante e impartir excelente capacidad de trabajo. Además, el aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención forma enlaces químicos con caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo al reticular la composición de caucho de nitrilo para obtener caucho reticulado, por lo que al provocar la reticulación para obtener caucho reticulado, aún cuando es utilizado en contacto con aceite, éste tiene la propiedad de ser resistente a la elusión a partir del caucho reticulado. Por esta razón, al mezclarse en un aceite de silicona reactivo, aún cuando se utiliza en contacto con aceite, la acción plastificante por parte del aceite de silicona reactivo puede mantenerse bien. Debido a esto, aún cuando se utiliza en contacto con aceite, los cambios en las propiedades físicas (por ejemplo, cambios en dureza y resistencia en frío) pueden mantenerse pequeños.

El grupo reactivo que está contenido en el aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención es un grupo funcional que puede reaccionar con el grupo carboxilo que forma parte del caucho de nitrilo mencionado más arriba que contiene grupo carboxilo. Dicho grupo reactivo es al menos un grupo seleccionado del grupo que comprende un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo mercapto, grupo epoxi, grupo carboxilo, grupo acrílico (-OOC-CH=CH₂, donde -OOC- indica un grupo oxicarbonilo), y grupo metacrilato (-OOC-C(CH₃)=CH₂, donde -OOC- indica un grupo oxicarbonilo). Entre estos también, un grupo amino, grupo epoxi, grupo mercapto, y grupo carboxilo son más preferentes, y un grupo amino es particularmente preferente. Obsérvese que, el grupo epoxi no es particularmente limitado siempre que sea un grupo que tiene un anillo de oxirano. Por ejemplo, además de uno que tiene un anillo de oxirano en un grupo hidrocarburo de cadena lineal, también puede utilizarse uno que tiene un anillo de oxirano en un grupo hidrocarburo cíclico.

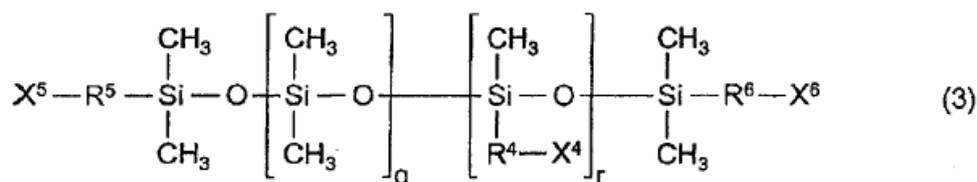
Obsérvese que, como el aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención, por ejemplo, puede utilizarse uno de la siguiente fórmula general (1), la siguiente fórmula general (2), la siguiente fórmula general (3), la siguiente fórmula general (4), o la siguiente fórmula general (5). Entre estos también, son preferentes unos de las siguientes fórmulas generales (1) y (2), mientras que desde los puntos de la alta reactividad y la capacidad de actuar bien como agente de reticulación cuando se mezcla con una composición de caucho de nitrilo, unos de las siguientes fórmulas generales (6) y (7) son más preferentes, mientras que uno de la siguiente fórmula general (7) es particularmente preferente.



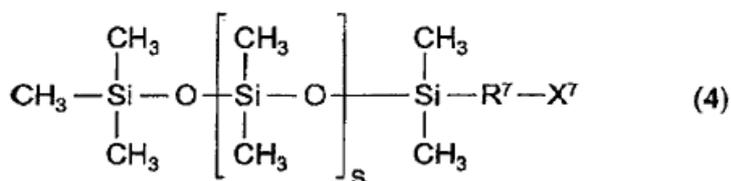
(donde, en la fórmula mencionada más arriba (1), R¹ es un grupo hidrocarburo bivalente con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono que puede tener un heteroátomo en su cadena principal y/o cadena lateral, X¹ es cualquiera de los grupos reactivos explicados más arriba, "m" es un número entero de 1 a 10.000, y "n" es un número entero de 1 a 10.000.)



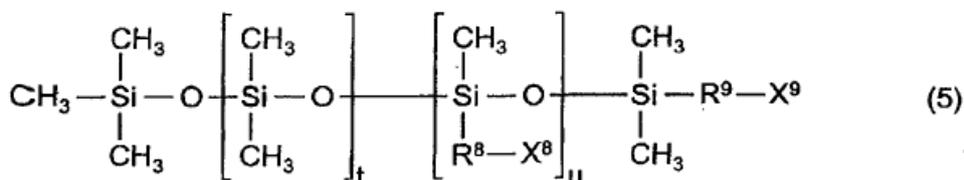
(donde, en la fórmula mencionada más arriba (2), R² y R³ respectivamente independientemente son grupos hidrocarburos bivalentes con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono que pueden tener heteroátomos en su cadena principal y/o cadena lateral, X² y X³ respectivamente independientemente son cualquiera de los grupos reactivos explicados más arriba, y "p" es un número entero de 1 a 10.000. R² y R³ pueden ser iguales o pueden ser diferentes. Además, X² y X³ pueden ser iguales o pueden ser diferentes.)



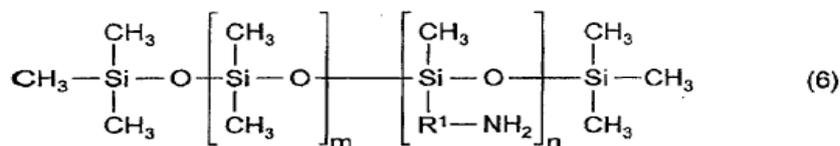
- 5 (donde, en la fórmula mencionada más arriba (3), R⁴, R⁵, y R⁶ respectivamente independientemente son grupos hidrocarburos bivalentes con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono que pueden tener heteroátomos en su cadena principal y/o cadena lateral, X⁴, X⁵, y X⁶ respectivamente independientemente son cualquiera de los grupos reactivos explicados más arriba, y "q" es un número entero de 1 a 10.000 y "r" es un número entero de 1 a 10.000. R⁴, R⁵, y R⁶ pueden ser iguales o pueden ser diferentes. Además, X⁴, X⁵, y X⁶ pueden ser iguales o pueden ser diferentes.)



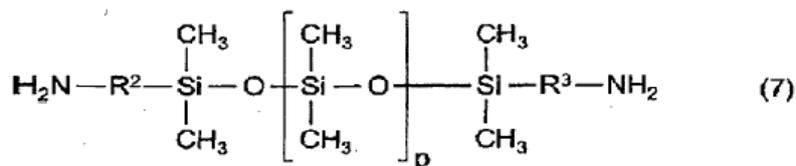
- 10 (donde, en la fórmula mencionada más arriba (4), R⁷ es un grupo hidrocarburo bivalente con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono que puede tener un heteroátomo en su cadena principal y/o cadena lateral, X⁷ es cualquiera de los grupos reactivos explicados más arriba, y "s" es un número entero de 1 a 10.000)



- 15 (donde, en la fórmula mencionada más arriba (5), R⁸ y R⁹ respectivamente independientemente son grupos hidrocarburos bivalentes con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono que pueden tener heteroátomos en su cadena principal y/o cadena lateral, X⁸ y X⁹ respectivamente independientemente son cualquiera de los grupos reactivos explicados más arriba, "t" es un número entero de 1 a 10.000, y "u" es un número entero de 1 a 10.000. R⁸ y R⁹ pueden ser iguales o pueden ser diferentes. Además, X⁸ y X⁹ pueden ser iguales o pueden ser diferentes.)



- 20 (donde, en la fórmula mencionada más arriba (6), R¹, "m", y "n" son, respectivamente, los mismos que en la fórmula (1) mencionada anteriormente.)



- 25 (donde, en la fórmula mencionada más arriba (7), R², R³, y "p" son, respectivamente, los mismos que en la fórmula mencionada anteriormente (2).)

Obsérvese que, cuando el R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, y/o R⁹ mencionado más arriba tiene un heteroátomo en su

cadena principal y/o cadena lateral, como heteroátomo, son preferentes un átomo de oxígeno, átomo de azufre, y átomo de nitrógeno, mientras que un átomo de oxígeno es particularmente preferente.

Además, los aceites de silicona reactivos de la fórmula (1) mencionada más arriba y fórmula (6) son aceites de silicona modificados por el grupo reactivo del tipo de cadena lateral que tienen grupo reactivos en su cadena lateral, los aceites de silicona reactivos de la fórmula (2) mencionada más arriba y fórmula (7) son aceites de silicona modificados por el grupo reactivo del tipo de dos extremos que tienen grupo reactivos en sus dos extremos, el aceite de silicona reactivo de la fórmula (3) mencionada más arriba es un aceite de silicona modificado por el grupo reactivo del tipo de dos extremos y cadena lateral que tiene grupos reactivos en su cadena lateral y dos extremos, el aceite de silicona reactivo de la fórmula (4) mencionada más arriba es un aceite de silicona modificado por el grupo reactivo del tipo de extremo simple que tiene un grupo reactivo en un extremo, y, además, el aceite de silicona reactivo de la fórmula (5) mencionada más arriba es un aceite de silicona modificado por el grupo reactivo del tipo de extremo simple y cadena lateral que tiene un grupo reactivo en su cadena lateral y un extremo.

Obsérvese que, el aceite de silicona reactivo de la fórmula (1) mencionada más arriba está disponible en comercios como el nombre de producto "KF-868", "KF-859", "KF-102", "KF-1001", "KF-2001", "X-22-3701E", y "X-22-4741" (todos fabricados por ShinEtsu Chemical Co., Ltd.) y que pueden utilizarse aquellos disponibles en comercios. El aceite de silicona reactivo de la fórmula (2) mencionada más arriba está disponible en comercios como el nombre de producto "X-22-161B", "X-22-162C", "X-22-163B", "X-22-164B", "X-22-167B", "X-22-169B", y "X-22-4952" (todos fabricados por ShinEtsu Chemical Co., Ltd.) y pueden utilizarse aquellos disponibles en comercios. Además, el aceite de silicona reactivo de la fórmula (3) mencionada más arriba está disponible en comercios como el nombre de producto "KF-857" y "X-22-9002" (todos fabricados por ShinEtsu Chemical Co., Ltd.) etc. y pueden utilizarse aquellos disponibles en comercios. Además, el aceite de silicona reactivo de la fórmula (4) mencionada más arriba está disponible en comercios como el nombre de producto "X-22-173DX", "X-22-170DX", "X-22-174DX", "X-22-176DX", y "X-22-3710" (todos fabricados por ShinEtsu Chemical Co., Ltd.) y pueden utilizarse aquellos disponibles en comercios.

El aceite de silicona reactivo tiene un peso molecular promedio en peso de preferentemente 200 a 100,000, más preferentemente 200 a 50,000, aún más preferentemente 200 a 20,000. Si el aceite de silicona reactivo tiene un peso molecular promedio en peso que es demasiado bajo, el efecto de la adición del aceite de silicona reactivo es susceptible de volverse más pequeño, mientras que si es demasiado grande, el aceite de silicona reactivo es susceptible de volverse alto en viscosidad y difícil de manejar.

Obsérvese que, como viscosidad dinámica (20°C, unidades: mm²/s) del aceite de silicona reactivo, 10 a 10,000 es preferible, 20 a 1,000 es más preferible, y 20 a 500 es particularmente preferible.

Además, el contenido de el aceite de silicona reactivo en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención es preferentemente 0,1 a 2,00 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, más preferentemente 0,5 a 100 partes en peso, aún más preferentemente 5 a 60 partes en peso. Si el contenido del aceite de silicona reactivo es demasiado pequeño, el efecto de la adición en el aceite de silicona reactivo se vuelve más difícil de obtener, mientras que si es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido es susceptible de disminuir en las propiedades físicas (por ejemplo, resistencia y alargamiento).

Otros agentes de mezcla

Además, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención también contiene un agente de reticulación como se define más arriba. El agente de reticulación es seleccionado del grupo que consiste en un agente de reticulación a base de peróxido orgánico y agente de reticulación a base de poliamina. Un agente de reticulación a base de poliamina es preferible.

Como agente de reticulación a base de peróxido orgánico, puede utilizarse uno conocido convencionalmente. Pueden mencionarse 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-butil-peroxi-3,3-trimetilciclohexano, 4,4-bis-(t-butil-peroxi)-n-butilvalerato, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexina-3, 1,1-di-t-butil-peroxi-3,5,5-trimetilciclohexano, p-clorobenzoilperóxido, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, t-butilperoxi-benzoato, etc. Estos pueden utilizarse como tipo simple solo o como una pluralidad de tipos combinados.

El agente de reticulación a base de poliamina no es particularmente limitado siempre que un compuesto tenga dos o más grupos amino o un compuesto de una forma tenga dos o más grupos amino en el momento de la reticulación, pero son preferentes un compuesto de un hidrocarburo alifático o un hidrocarburo aromático con su pluralidad de átomos de hidrógeno sustituidos por grupos amino o estructuras de hidrazida (estructuras expresadas por -CONHNH₂, en la que CO indica un grupo carbonilo) y un compuesto de una forma que se convierte en la misma en el momento de la reticulación. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse hexametilenodiamina, carbamato de hexametilenodiamina, tetrametilenepentamina, aducto de hexametilenodiamina-cinamaldehído, sal de hexametileno diamina dibenzoato, y otras aminas polivalentes alifáticas; 2,2-bis{4-(4-aminofenoxi)fenil}propano,

4,4-metileno dianilina, m-fenilenodiamina, p-fenilenodiamina, 4, 4'-metileno bis (o-cloroanilina), y otras aminas polivalentes aromáticas; isoftalato de dihidrazida, adipato de dihidrazida, sebacato de dihidrazida, y otros compuestos que tienen dos o más estructuras de hidrazida; etc. Entre estos también, el carbamato de hexametilendiamina es particularmente preferente.

5 Aquí, el aceite de silicona reactivo mencionado más arriba a veces también actúa como agente de reticulación dependiendo de su tipo. Por este motivo, la cantidad del agente de reticulación en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención se determina preferentemente en forma apropiada de acuerdo con el tipo y cantidad del aceite de silicona reactivo utilizado, pero la cantidad del agente de reticulación es preferentemente 0,1 s 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, más
10 preferentemente 0,5 a 25 partes en peso, aún más preferentemente 1 a 10 partes en peso.

Además, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención preferentemente además contiene a acelerador de reticulación básico. Al incluir además un acelerador de reticulación básico, los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven aún más notables.

Como ejemplos específicos del acelerador de reticulación básico, pueden mencionarse
15 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 (a continuación a veces abreviado como "DBU") y 1,5-diazabicyclo[4,3,0]noneno-5 (a continuación a veces abreviado como "DBN"), 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 1-fenilimidazol, 1-bencilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-etil-2-metilimidazol, 1-metoxietilimidazol, 1-fenil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-metil-2-fenilimidazol, 1-metil-2-bencilimidazol, 1,4-dimetilimidazol, 1,5-dimetilimidazol, 1,2,4-trimetilimidazol,
20 1,4-dimetil-2-etilimidazol, 1-metil-2-metoxiidimidazol, 1-metil-2-etoxiidimidazol, 1-metil-4-metoxiidimidazol, 1-metil-2-metoxiidimidazol, 1-etoximetil-2-metilimidazol, 1-metil-4-nitroimidazol, 1,2-dimetil-5-nitroimidazol, 1,2-dimetil-5-aminoimidazol, 1-metil-4-(2-aminoetil)imidazol, 1-metilbenzoimidazol, 1-metil-2-bencilbenzoimidazol, 1-metil-5-nitrobenzoimidazol, 1-metilimidazolina, 1,2-dimetilimidazolina, 1,2,4-trimetilimidazolina, 1,4-dimetil-2-etilimidazolina, 1-metilfenilimidazolina, 1-metil-2-bencilimidazolina, 1-metil-2-etoxiidimidazolina, 1-metil-2-heptilimidazolina, 1-metil-2-undecilimidazolina, 1-metil-2-heptadecilimidazolina,
25 1-metil-2-etoximetilimidazolina, 1-etoximetil-2-metilimidazolina, y otros aceleradores de reticulación básicos que tienen estructuras de amidina cíclica; tetrametilguanidina, tetraetilguanidina, difenilguanidina, 1,3-di-orto-tolilguanidina, o-tolilbiguanida, y otros aceleradores de reticulación básicos a base de guanidina; n-butilaldeído anilina, acetoaldeído amoníaco, y otros aceleradores de reticulación básicos a base de aldehído amina; etc. Entre estos también, son preferentes aceleradores de reticulación básicos a base de guanidina y son
30 más preferentes aceleradores de reticulación básicos que tienen estructuras de amidina cíclica, 1,3-di-o-tolilguanidina, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7, y 1,5-diazabicyclo[4,3,0]noneno-5, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 y 1,5-diazabicyclo[4,3,0]noneno-5 son aún más preferentes, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 es particularmente preferente. Obsérvese que, los aceleradores de reticulación básicos mencionados más arriba que tienen estructuras de amidina cíclica pueden formar sales con ácidos
35 carboxílicos orgánicos o ácidos alquil fosfóricos, etc.

En la composición de caucho de nitrilo de la presente invención, la cantidad del acelerador de reticulación básico es preferentemente 0,1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, más preferentemente 0,2 a 15 partes en peso, aún más preferentemente 0,5 a 10 partes en peso. Si la
40 cantidad del acelerador de reticulación básico es demasiado pequeña, la composición de caucho de nitrilo se vuelve demasiado lenta en la velocidad de reticulación y la densidad de reticulación a veces cae. Por otro lado, si la cantidad es demasiado grande, la composición de caucho de nitrilo se vuelve demasiado rápida en la velocidad de reticulación y se produce quemadura o la estabilidad de almacenamiento a veces se deteriora.

La composición de caucho de nitrilo de la presente invención preferentemente contiene sílice como agente de refuerzo desde el punto de vista de mejorar el caucho reticulado obtenido en la resistencia mecánica y resistencia a
45 la deformación por compresión.

La sílice no está particularmente limitada y necesita solamente ser un compuesto que incluye (SiO_2) en la fórmula de composición. En concreto, pueden mencionarse polvo de cuarzo, polvo de sílice, y otras sílices naturales; silicato anhidro (gel de sílice, Aerosil, etc.), silicato hidratado, y otra sílice sintética; silicatos de metales; etc. Entre estos también, son preferentes silicatos de metales y sílice sintética, y sílice sintética es particularmente preferente.
50 Obsérvese que, la sílice natural y sílice sintética mencionadas más arriba tienen fórmulas de composición de (SiO_2) o ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ("n" es un número entero positivo).

Además, la sílice sintética es preferentemente una que se utiliza generalmente como material de refuerzo para caucho sintético como un así llamado material de refuerzo blanco (carbono blanco).

El contenido de sílice en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención es preferentemente 5 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, más preferentemente 10 a 100 partes en peso, aún más preferentemente 20 a 80 partes en peso. Si el contenido de sílice es demasiado pequeño, a veces el efecto de mejora de la resistencia mecánica no puede obtenerse. Por otro lado, si el contenido es demasiado grande, a veces el efecto de mejora de resistencia a la deformación por compresión no puede obtenerse.
55

Obsérvese que, la sílice puede utilizarse como un tipo simple solo o como una pluralidad de tipos combinados.

Además, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención puede tener mezclado en la misma, además de los ingredientes mencionados anteriormente, otros agentes de mezcla que son generalmente utilizados en el campo de procesamiento de caucho. Como tales agentes de mezcla, por ejemplo, pueden mencionarse un agente de refuerzo que no sea sílice, agente de relleno, antioxidante, fotoestabilizador, agente de prevención de quemaduras, auxiliar de procesamiento, agente de deslizamiento, agente de pegajosidad, lubricante, retardantes de llama, aceptor de ácido, agente antifúngico, agente antiestático, agente colorante, agente de acoplamiento de silano, agente de co-reticulación, auxiliar de reticulación, retardante de reticulación, agente de espuma, etc. Como cantidades de estos agentes de mezcla, se pueden emplear de forma adecuada cantidades de acuerdo con los propósitos de inclusión.

Obsérvese que, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención puede tener mezclado en la misma un caucho distinto del caucho de nitrilo mencionado más arriba que contiene grupo carboxilo en un intervalo que no deteriore los efectos ventajosos de la presente invención.

Como tal caucho, pueden mencionarse caucho acrílico, caucho de copolímero de ácido acrílico- etileno, 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 fluorado, caucho natural, caucho de poliisopreno, etc.

La cantidad del caucho distinto del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo en la composición de caucho de nitrilo cuando se mezcla es preferentemente 60 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, más preferentemente 30 partes en peso o menos, aún más preferentemente 10 partes en peso o menos.

Además, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención puede tener mezclado en la misma un agente plastificante además del aceite de silicona reactivo mencionado más arriba en un rango que no deteriore los efectos ventajosos de la presente invención. El agente plastificante no es particularmente limitado. Es posible utilizar un agente plastificante que habitualmente se utiliza en el campo de procesamiento de caucho, pero es preferente que no se mezcle en un agente plastificante debido a que los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven más notables.

La composición de caucho de nitrilo de la presente invención se prepara mezclando los ingredientes mencionados más arriba en un sistema no acuoso preferentemente. Como procedimiento para preparar de forma adecuada la composición de caucho de nitrilo de la presente invención, puede mencionarse amasar los ingredientes que no sean el aceite de silicona reactivo, agente de reticulación, y otros ingredientes que son inestables bajo calor mediante un mezclador Bambury, mezclador interno, amasadora, u otra máquina mezcladora de amasado primario, a continuación, transferir la masa a un laminador abierto, etc. y añadir el aceite de silicona reactivo, agente de reticulación, y otros ingredientes que son inestables bajo calor durante para el amasado secundario, etc. Que Obsérvese que el amasado primario se realiza generalmente de 10 a 200 °C, preferentemente de 30 a 180 °C de temperatura, durante 1 minuto a 1 hora, preferentemente de 1 minuto a 30 minutos, mientras que el amasado secundario se realiza generalmente a 10 a 100 °C, preferentemente de 20 a 60 °C de temperatura, durante 1 minuto a 1 hora, preferentemente 1 minuto a 30 minutos.

La composición de caucho de nitrilo de la presente invención tiene una viscosidad Mooney de compuesto (ML₁₊₄, 100°C) de preferentemente 5 a 200, más preferentemente 10 a 150, particularmente preferentemente 20 a 100. En particular, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención contiene el aceite de silicona reactivo, por lo que puede hacerse que la viscosidad Mooney de compuesto esté en el intervalo mencionado anteriormente. Debido a esto, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención es excelente en capacidad de trabajo.

Composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento

A continuación se explicará la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención.

La composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención contiene un caucho que contiene grupo carboxilo predeterminado, un aceite de silicona reactivo y al menos un agente de reticulación como se define más arriba.

Caucho que contiene grupo carboxilo

El caucho que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención es caucho que contiene unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo en una relación de 0,1 a 20 % en peso, que tiene unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados en una relación de contenido de 20 % en peso o menos, y que tiene unidades monoméricas que tienen átomos de halógeno en una relación de contenido de 5 % en peso o menos. El caucho que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención puede obtenerse, por ejemplo, mediante la copolimerización de un monómero que contiene grupo carboxilo y monómero

copolimerizable, luego mediante la hidrogenación de los enlaces dobles carbono-carbono insaturados según sea necesario.

El monómero que contiene grupo carboxilo no es particularmente limitado siempre que un monómero que tiene enlaces dobles carbono-carbono y tiene al menos un grupo carboxilo (libre) no sustituido no esté esterificado.

5 Como monómero que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención, por ejemplo, puede mencionarse un monómero de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, monómero de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado, monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, etc. estos pueden ser aquellos similares al caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención.

10 El monómero que contiene grupo carboxilo puede utilizarse como un tipo simple solo o como una pluralidad de tipos juntos. Entre estos también, debido a que los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven más notables, es preferente un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, son más preferentes un monoalquil éster de ácido fumárico y monoalquil éster de ácido maleico, y son particularmente preferentes mono n-butil fumarato y mono n-butil maleato. Obsérvese que, el monoalquil éster de ácido fumárico anteriormente mencionado y monoalquil éster de ácido maleico preferentemente tienen grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono.

15 El contenido de unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo es 0,1 a 20 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente 0,2 a 15 % en peso, más preferentemente 0,5 a 10 % en peso. Si el contenido de unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de deteriorarse en la resistencia mecánica y resistencia a la deformación por compresión, mientras que por el contrario si es demasiado grande, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de deteriorarse en la estabilidad en quemadura o el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de disminuir en la resistencia a la fatiga.

25 Además, el caucho que contiene grupo carboxilo tiene una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados de 20 % en peso o menos, preferentemente 15 % en peso o menos, más preferentemente 10 % en peso o menos. Aquí, "unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados" significa unidades de un monómero que están presentes en el caucho que contiene grupo carboxilo en un estado que tiene enlaces dobles carbono-carbono insaturados. Es decir, por ejemplo, 1,3-butadieno está presente en el caucho que contiene grupo carboxilo después de la polimerización de las unidades monoméricas en un estado que tiene enlaces dobles carbono-carbono por lo que forma "unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados". Por otro lado, un monómero que tiene enlaces dobles carbono-carbono antes de la polimerización, pero se convierte en un estado que tiene enlaces dobles carbono-carbono en el caucho que contiene grupo carboxilo después de la polimerización no está incluido en las "unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados". Además, por ejemplo, un compuesto como 1,3-butadieno que tiene enlaces dobles carbono-carbono después de la polimerización, pero más tarde es tratado para la saturación por ejemplo una reacción de hidrogenación, etc. y, por ejemplo, como unidades de 1,3-butadieno saturado, se convierte en un estado que no tiene enlaces dobles carbono-carbono no está incluido de la misma manera en las "unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados". Si las unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados tienen una relación de contenido demasiada alta, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento cae en la resistencia al calor.

Además, el caucho que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención, desde el punto de vista de protección ambiental, tiene una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen átomos de halógeno de 5 % en peso o menos, preferentemente 1 % en peso o menos, más preferentemente 0 % en peso.

45 El caucho que contiene grupo carboxilo tiene una viscosidad Mooney de polímero (ML_{1+4} , 100°C) de preferentemente 15 a 200, más preferentemente 20 a 150, particularmente preferentemente 20 a 120. Si el caucho que contiene grupo carboxilo tiene una viscosidad Mooney de polímero demasiado baja, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de disminuir en las propiedades mecánicas, mientras que por el contrario si es demasiado alto, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento puede disminuir en la capacidad de trabajo.

55 Además, el caucho que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención no es particularmente limitado siempre que las unidades monoméricas mencionadas más arriba están en el intervalo mencionado más arriba, pero dentro del punto de vista que los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven mucho más notables, ya que el caucho que contiene grupo carboxilo, caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado que contiene unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado en una relación de 5 a 60 % en peso o caucho acrílico que contiene grupo carboxilo que contiene unidades monoméricas de éster de ácido (met)acrílico (queriendo decir "unidades monoméricas de éster de ácido acrílico y/o unidades monoméricas de éster de ácido metacrílico", lo mismo a continuación) en una relación de 60 a 99,9 en peso es preferible, y un caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado es más preferible.

El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado es un caucho que contiene grupo carboxilo que contiene unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado en 5 a 60 % en peso. El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado preferentemente tiene un índice de yodo de 90 o menos.

5 Como monómero que contiene grupo carboxilo que forma las unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo, pueden utilizarse aquellos similares al caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención. Entre estos, debido a que los efectos de la presente invención se vuelven más notables, es preferible un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, son más preferente un monoalquil éster de ácido fumárico y monoalquil éster de ácido maleico, y son particularmente preferentes mono n-butil fumarato y mono n-butil maleato. Obsérvese que, el
10 monoalquil éster de ácido fumárico anteriormente mencionado y monoalquil éster de ácido maleico preferentemente tienen grupos alquilo con 2 a 8 átomos de carbono.

Además, la relación de contenido de unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo en el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado es 0,1 a 20 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente 0,2 a 15 % en peso, más preferentemente 0,5 a 10 % en peso.

15 Como monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado que forma las unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, es posible utilizar aquellos similares al caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención, pero son preferentes acrilonitrilo y metacrilonitrilo, mientras que el acrilonitrilo es más preferente.

20 El contenido de unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es, con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente 5 a 60 % en peso, más preferentemente 10 a 55 % en peso, aún más preferentemente 15 a 50 % en peso. Si el contenido de unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de disminuir en la resistencia al aceite, mientras que por el contrario, si es demasiado grande, puede disminuir la resistencia en frío.

25 Además, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado utilizado en la presente invención es preferentemente uno que es monómeros de dieno conjugado copolimerizado con el monómero que contiene grupo carboxilo y monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, desde el punto de vista del producto reticulado obtenido que expresa la elasticidad del caucho.

30 Como monómeros de dieno conjugado que forman las unidades de monómero de dieno conjugado, pueden utilizarse aquellos similares al caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención, pero 1,3-butadieno e isopreno son más preferentes y 1,3-butadieno es particularmente preferente.

35 El contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es preferentemente 25 a 89,9 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 30 a 79,8 % en peso, aún más preferentemente 30 a 69,5 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de disminuir en la elasticidad del caucho, mientras que por el contrario si es demasiado grande, la resistencia al calor y estabilidad química pueden deteriorarse. Obsérvese que, el contenido mencionado más arriba de las unidades de monómero de dieno conjugado es el contenido que incluye partes que son hidrogenadas (partes que son saturadas) cuando, por ejemplo,
40 se realiza la hidrogenación explicada más adelante. Además, en el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado utilizado en la presente invención, las partes que no son hidrogenadas en las unidades de monómero de dieno conjugado (partes que no son saturadas) corresponden a las "unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados" mencionadas más arriba, mientras que las partes que son hidrogenadas en las unidades de monómero de dieno conjugado (partes que son saturadas) no corresponden a las
45 "unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados" mencionadas más arriba.

Además, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado utilizado en la presente invención es preferentemente uno que se obtiene mediante la copolimerización de, además del monómero que contiene grupo carboxilo, monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, y monómero de dieno conjugado, un éster de ácido
50 (met)acrílico (abreviación para "éster de ácido metacrílico y éster de ácido acrílico", lo mismo que a continuación), desde el punto de vista de la mejora de la resistencia en frío.

55 Como monómero de éster de ácido (met)acrílico, pueden mencionarse 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 que tienen grupos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono; acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxietilo, y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos alcoxiálquilo con 2 a 12 átomos de carbono; acrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianobutilo y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos cianoalquilo con 2 a 12 átomos de carbono; acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupo hidroxialquilo con 1 a 12 átomos de carbono; etc. , pero también entre estos, son preferentes ésteres de ácido (met)acrílico que

tienen grupos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ésteres de ácido (met)acrílico que tienen grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono, y acrilato de n-butilo es particularmente preferente.

5 El contenido de las unidades monoméricas de éster de ácido (met)acrílico es preferentemente 5 a 50 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 10 a 40 % en peso, aún más preferentemente 15 a 40 % en peso.

10 Además, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado utilizado en la presente invención puede obtenerse mediante la copolimerización de, además del monómero que contiene grupo carboxilo, monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, monómero de dieno conjugado, y monómero de éster de ácido (met)acrílico, otros monómeros que pueden copolimerizarse con los mismos. Como tales otros monómeros, pueden ilustrarse
15 el etileno, un monómero de α -olefina, monómero aromático de vinilo, monómero de éster de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado (excepto uno que corresponde al "monómero que contiene grupo carboxilo" y "monómero de éster de ácido (met)acrílico" mencionados más arriba), agente antienviejecimiento copolimerizables, etc. Como ejemplos específicos de estos otros monómeros, pueden mencionarse los similares a aquellos del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención.

Estos otros monómeros copolimerizables pueden utilizarse en una pluralidad de tipos. El contenido de las unidades de otros monómeros es preferentemente 50 % en peso o menos con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 30 % en peso o menos, aún más preferentemente 10 % en peso o menos.

20 El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado tiene un índice de yodo de preferentemente 90 o menos, más preferentemente 60 o menos, aún más preferentemente 40 o menos, particularmente preferentemente 30 o menos. Haciendo que el índice de yodo sea 90 o menos, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento puede mejorarse en la resistencia al calor.

25 El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado tiene una viscosidad Mooney de polímero ($ML_{1+4}, 100^\circ C$) de preferentemente 15 a 200, más preferentemente 20 a 150, aún más preferentemente 20 a 120. Si el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado tiene una viscosidad Mooney de polímero que es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de disminuir en las propiedades mecánicas, mientras que por el contrario si es demasiado alto, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento puede disminuir en la capacidad de trabajo.

30 El procedimiento de producción del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado utilizado en la presente invención no es particularmente limitado, pero es preferente producir el mismo mediante la utilización de polimerización en emulsión utilizando un agente emulsionante para copolimerizar los monómeros mencionados más arriba para preparar un látex de caucho de copolímero y después hidrogenarlo. En el momento de la polimerización en emulsión, de la misma manera que el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de
35 caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención, puede utilizarse un agente emulsionante, iniciador de polimerización, ajustador de peso molecular, u otros materiales secundarios de polimerización habitualmente utilizados. Además, puede hacerse que las cantidades de los materiales de polimerización secundarios que se utilizan sean similares a aquellas del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención.

40 Además, el caucho acrílico que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención es caucho que contiene grupo carboxilo que contiene unidades monoméricas de éster de ácido (met)acrílico en 60 a 99,9 % en peso.

45 Como monómero que contiene grupo carboxilo que forma las unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo, pueden utilizarse monómeros similares a aquellos que se ilustran en la explicación del caucho que contiene grupo carboxilo mencionado más arriba. Debido a que los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven más notables, es preferente un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, son más preferentes un monoalquil éster de ácido fumárico y monoalquil éster de ácido maleico, y son particularmente preferentes mono n-butil fumarato y mono n-butil maleato. Obsérvese que, el monoalquil éster de ácido fumárico y monoalquil éster de ácido maleico mencionados más arriba preferentemente tienen grupos alquilo con 2 a 8 átomos de carbono.

50 Además, la relación de contenido de unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo en el caucho acrílico que contiene grupo carboxilo es 0,1 a 20 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente 0,2 a 15 % en peso, más preferentemente 0,5 a 10 % en peso.

Como monómero de éster de ácido (met)acrílico que forma las unidades monoméricas de éster de ácido (met)acrílico, puede mencionarse un monómero de alquil éster de ácido (met)acrílico, monómero de alcoialquil éster de ácido (met)acrílico, etc.

55 Como monómero de alquil éster de ácido (met)acrílico, es preferente un éster de un alcohol con 1 a 8 átomos de carbono y ácido (met)acrílico, específicamente, pueden mencionarse (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de isobutilo, n-hexilo,

(met)acrilato, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, etc., pero son más preferentes acrilato de etilo y acrilato de n-butilo. Obsérvese que, puede utilizarse monómero de alcoxilquíl éster de ácido (met)acrílico como un tipo simple solo o como una pluralidad de tipos juntos.

5 Como monómero de alcoxilquíl éster de ácido (met)acrílico, es preferente un éster de un alcoxilcanol con 2 a 8 átomos de carbono y ácido (met)acrílico, específicamente, pueden mencionarse (met)acrilato de metoximetilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-propoxietilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 3-metoxipropilo, (met)acrilato de 4-metoxibutilo, etc., pero acrilato de 2-metoxietilo y acrilato de 2-etoxietilo son más preferentes. Obsérvese que, el monómero de alcoxilquíl éster de ácido (met)acrílico puede utilizarse como un tipo simple solo o como una pluralidad de tipos juntos.

10 La relación de contenido de las unidades monoméricas de éster de ácido (met)acrílico en el caucho acrílico que contiene grupo carboxilo es preferentemente 60 a 99,9 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente 75 a 99,8 % en peso, aún más preferentemente 89,5 a 99,5 % en peso. Si el contenido de las unidades monoméricas de éster de ácido (met)acrílico está en el intervalo mencionado más arriba, los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven mucho más notables.

15 Además, el caucho acrílico que contiene grupo carboxilo utilizado en la presente invención puede obtenerse mediante la copolimerización de, además del monómero que contiene grupo carboxilo y monómero de éster de ácido (met)acrílico, otros monómeros que pueden copolimerizarse con estos en un intervalo que no deteriore los efectos ventajosos de la presente invención. Como tales otros monómeros, puede mencionarse un monómero de vinilo aromático, monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, etc. El contenido de las unidades de otros monómeros en el caucho acrílico que contiene grupo carboxilo es preferentemente 30 % en peso o menos, más preferentemente 20 % en peso o menos, particularmente preferentemente 10 % en peso o menos.

Como monómero de vinilo aromático, pueden mencionarse estireno, a-metilestireno, divinilbenceno, etc.

Como monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, pueden ilustrarse acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etc.

25 El caucho acrílico que contiene grupo carboxilo tiene una viscosidad Mooney de polímero (ML_{1+4} , 100°C) de preferentemente 15 a 200, más preferentemente 20 a 150, particularmente preferentemente 20 a 120. Si el caucho acrílico que contiene grupo carboxilo tiene una viscosidad Mooney de polímero que es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido para su uso como miembro de deslizamiento es susceptible de disminuir en las propiedades mecánicas, mientras que por el contrario si es demasiado alto, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento puede disminuir en la capacidad de trabajo.

30 El procedimiento de producción del caucho acrílico que contiene grupo carboxilo no es particularmente limitado, pero la polimerización en emulsión utilizando un agente emulsionante se utiliza preferentemente para copolimerizar los monómeros mencionados más arriba. En el momento de la polimerización en emulsión, de la misma manera que el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención, puede utilizarse un agente emulsionante, iniciador de polimerización, ajustador de peso molecular, u otro materiales secundarios de polimerización habitualmente utilizados. Además, las cantidades de los materiales secundarios de polimerización utilizados pueden hacerse similares a aquellos del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo que forma la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención.

Aceite de silicona reactivo

40 La composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención contiene un aceite de silicona reactivo como se define más arriba además del caucho que contiene grupo carboxilo mencionado más arriba. El aceite de silicona reactivo es aceite de silicona que tiene grupos reactivos. Pueden utilizarse aquellos utilizados en la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención.

45 El aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención actúa como un agente plastificante en la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención. Además, el aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención forma enlaces químicos con caucho que contiene grupo carboxilo al reticular la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento para obtener el caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento.

50 Por este motivo, en la presente invención, mediante la adición de un aceite de silicona reactivo, en una composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento, es posible impartir excelente capacidad de trabajo por la acción como agente plastificante. Además, el aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención exhibe el efecto de reducir la resistencia a la fricción superficial aún al reticular la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento para obtener el caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento. Además, el aceite de silicona reactivo utilizado en la presente invención forma enlaces químicos con el caucho que contiene grupo carboxilo al reticular la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento para obtener el caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento, por lo que el efecto de la reducción de la resistencia a la fricción superficial se vuelve aún más notable.

Además, en la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención, el contenido del aceite de silicona reactivo es preferentemente 0,1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho que contiene grupo carboxilo, más preferentemente 1 a 100 partes en peso, aún más preferentemente 2 a 50 partes en peso, particularmente preferentemente 2 a 30 partes en peso. Si el contenido del aceite de silicona reactivo es demasiado pequeño, los efectos ventajosos debido a la mezcla en el aceite de silicona reactivo se vuelven difíciles de obtener. Por otro lado, si es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido es susceptible de disminuir en las propiedades físicas (por ejemplo, resistencia y alargamiento).

Otros agentes de mezcla

La composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención además contiene un agente de reticulación. Como agente de reticulación, es posible utilizar aquel utilizado en la composición de caucho de nitrilo mencionado más arriba. Obsérvese que, como se explicó más arriba, el aceite de silicona reactivo, dependiendo de su tipo, a veces actúa como agente de reticulación. Por ello, en la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención, la cantidad del agente de reticulación se determina preferentemente en forma apropiada de acuerdo con el tipo y cantidad del aceite de silicona reactivo que se utiliza, pero la cantidad del agente de reticulación es preferentemente 0,1 a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho que contiene grupo carboxilo, más preferentemente 0,2 a 10 partes en peso, aún más preferentemente 0,2 a 5 partes en peso.

Además, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención preferentemente además contiene un acelerador de reticulación básico. Al incluir además un acelerador de reticulación básico, los efectos ventajosos de la presente invención se vuelven aún más notables. Como el acelerador de reticulación básico, puede utilizarse uno similar a aquel en la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba. También puede hacerse que la cantidad sea una similar.

Además, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención puede tener mezclados en la misma otros agentes de mezcla que se utilizan habitualmente en el campo de procesamiento de caucho además de los ingredientes mencionados más arriba. Como tales agentes de mezcla, por ejemplo, pueden mencionarse un agente de refuerzo, agente de relleno, antioxidante, fotoestabilizador, agente de prevención de quemadura, auxiliar de procesamiento, agente de deslizamiento, agente de pegajosidad, lubricante, retardante de llama, agente antifúngico, agente antiestático, agente colorante, agente de acoplamiento de silano, auxiliar de reticulación, retardante de reticulación, agente de espuma, etc. Como las cantidades de estos agentes de mezcla, se pueden emplear de forma adecuada cantidades de acuerdo con los propósitos de inclusión.

Obsérvese que, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención puede tener caucho distinto del caucho que contiene grupo carboxilo mencionado más arriba mezclado en la misma en un intervalo que no deteriore los efectos ventajosos de la presente invención.

Como tal, pueden mencionarse caucho, caucho de copolímero de butadieno-estireno, caucho de polibutadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho natural, caucho de poliisopreno, etc.,

La cantidad del caucho distinto del caucho que contiene grupo carboxilo en la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención mezclado en la misma es preferentemente 60 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho que contiene grupo carboxilo, más preferentemente 30 partes en peso o menos, aún más preferentemente 10 partes en peso o menos.

Además, la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención puede tener un agente plastificante mezclado en la misma además del aceite de silicona reactivo mencionado más arriba en un intervalo que no deteriore los efectos ventajosos de la presente invención. El agente plastificante no es particularmente limitado. También puede utilizarse un agente plastificante que habitualmente se utiliza en el campo de procesamiento de caucho. La cantidad del agente plastificante es preferentemente 0 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho que contiene grupo carboxilo.

La composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención se prepara mediante el mezclado de los ingredientes mencionados más arriba preferentemente en un sistema no acuoso. Puede hacerse que las condiciones al mezclar los ingredientes sean similares a la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención.

Caucho reticulado y Caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento

El caucho reticulado de la presente invención se obtiene mediante la reticulación de la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención. Además, el caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención se obtiene mediante la reticulación de la composición de caucho mencionada más arriba para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención.

El caucho reticulado y el caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención

pueden producirse utilizando la composición de caucho de nitrilo y composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención, conformando el mismo por ejemplo mediante una máquina de moldeo correspondiente a la forma deseada, tal como una extrusora, máquina de moldeo por inyección, prensa, rodillo, etc., calentándolo para realizar una reacción de reticulación, y fijando la forma como un producto reticulado.

5 En este caso, es posible llevar a cabo la reticulación después de la conformación preliminar o realizar la reticulación simultáneamente con la conformación. La temperatura de conformación suele ser de 10 a 200 °C, preferentemente de 25 a 120 °C. La temperatura de reticulación es generalmente de 100 a 200 °C, preferentemente 130 a 190 °C, mientras que el tiempo de reticulación es generalmente de 1 minuto a 24 horas, preferentemente 2 minutos a 12 horas, particularmente preferentemente 3 minutos a 6 horas.

10 Además, dependiendo de la forma, tamaño, etc. del caucho reticulado y el caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento, a veces, incluso si la superficie está reticulada, el interior no estará suficientemente reticulado, por lo que el caucho puede ser calentado adicionalmente para la reticulación secundaria.

15 Como procedimiento de calentamiento, se pueden seleccionar de forma adecuada calentamiento de prensa, calentamiento con vapor, calentamiento de horno, calentamiento por aire caliente, y otros procedimientos de uso general que se utilizan para la reticulación de caucho.

El caucho reticulado obtenido de ese modo de la presente invención se obtiene utilizando la composición de caucho de nitrilo mencionada más arriba de la presente invención, por lo que es excelente en las propiedades físicas normales y resistencia en frío y tiene pocos cambios en las propiedades físicas (por ejemplo, cambios en dureza o resistencia en frío) aún cuando es utilizado en contacto con aceite.

20 Además, el caucho reticulado así obtenido para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención se obtiene utilizando la composición de caucho mencionada más arriba para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención, por lo que tiene baja resistencia a la fricción superficial.

Por esta razón, puede utilizarse el caucho reticulado de la presente invención s, aprovechando las características anteriores, para juntas tóricas, empaquetaduras, diafragmas, sellos de aceite, sellos del eje, sellos de rodamientos, sellos de cabeza de pozo, sellos del compresor de aire, juntas de estanqueidad de clorofluorocarbonos o hidrocarburos fluorados o dióxido de carbono utilizadas para aparatos de enfriamiento de aire acondicionados o compresores para máquinas de refrigeración para sistemas de aire acondicionado, sellos para el sellado de dióxido de carbono supercrítico o dióxido de carbono subcrítico utilizados para medios de lavado para lavado de precisión, sellos para dispositivos laminadores (rodamientos laminadores, unidades de cubo de automóviles, bombas de agua de automóviles, dispositivos de guiado lineal, bola y tornillos, etc.), válvulas y asientos de válvula, BOP (agente antiestallido), blatters, otros varios miembros de sellado; y juntas del colector de admisión conectadas a las piezas de conexión para colectores de admisión y cabezas d cilindro, juntas de cabeza de cilindro conectadas a piezas de conexión de bloques de cilindros y cabezas de cilindros, juntas de tapa de balancines conectadas a piezas de conexión de tapas de balancines cabezas y cabezas de cilindros, juntas del cárter de aceite conectadas al piezas de conexión de cárteres de aceite y bloques de cilindros o cajas de transmisión, juntas para separadores de celdas de combustible conectadas entre un par de alojamientos que intercalan una celda unitaria provista de ánodo, placas electrolíticas, y cátodos, juntas para cubiertas superiores de unidades de disco duro, y otros varios tipos de juntas; rodillos de impresión, rollos de fabricación de hierro, rodillos de fabricación de papel, rodillos industriales, rodillos de equipos de oficina, y otros varios tipos de rodillos; correas planas (correas planas centrales de película, correas planas de cuerda, correas planas de múltiples capas, d correas planas e una sola pieza, etc.), correas en V (correas en V envueltas, correas en V de bajo borde, etc.), correas acanaladas en V (correas acanaladas en V simples, correas acanaladas en V dobles, correas acanaladas en V envueltas, correas acanaladas en V de goma de superficie trasera, etc.), correas CVT, correas de distribución, correas dentadas, correas transportadoras, correas inmersas en aceite, y otros varios tipos de correas; mangueras de combustible, mangueras de aire turbo, mangueras de aceite, mangueras de radiador, mangueras de calefacción, mangueras de agua, mangueras de freno de vacío, mangueras de control, mangueras de aire acondicionado, mangueras de freno, mangueras de dirección hidráulica, mangueras de aire, mangueras marinas, tubos, líneas de flujo, y otra diversos tipos de mangueras; fuelles, fundas de eje de impulsor, fundas de junta homocinética, fundas de piñón y cremallera, y otros diversos tipos de fundas; materiales amortiguadores, amortiguadores dinámicos, acoplamientos de goma, amortiguadores de aire, materiales de prueba de vibración, y otras piezas de goma de material de amortiguación; cubiertas para polvo, miembros del interior del automóvil, neumáticos, cables cubiertos, suelas de zapatos, escudos de ondas electromagnéticas, aglutinantes para placas de circuitos impresos flexibles y otras carpetas, separadores de celdas de combustible, y también otras aplicaciones generales en el campo de la cosmética y productos farmacéuticos, campos en contacto con alimentos, el campo de la electrónica, etc. Entre estos también, se puede utilizar el caucho reticulado de la presente invención de manera adecuada para materiales de sellado, correas, mangueras, o juntas.

Además, el caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento de la presente invención puede utilizarse en forma apropiada, aprovechando las características mencionadas más arriba, para aplicaciones de miembros de sellado de partes de deslizamiento de varios sistemas. En concreto, teniendo sellos, sellos de cubos, sellos de eje, retenes, juntas de amortiguadores, juntas de cilindros, juntas de cabeza de pozo, sellos del compresor de aire, sellos para los sistemas de rodadura (rodamientos de rodillos, unidades de cubo de automóviles, bombas de agua para automóviles, sistemas de guiado lineal, tornillos de bola, etc.), etc.

Ejemplos

A continuación, la presente invención explicará en base a más ejemplos detallados, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos. Obsérvese que, a continuación, las "partes" se basan en el peso a menos que se indique lo contrario. Además, las pruebas y evaluaciones se realizaron de la siguiente manera.

5 Composición del caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo

Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo se midieron mediante el siguiente procedimiento.

10 Es decir, la relación de contenido de unidades de maleato de mono n-butilo se calculó añadiendo 2-butanona 100 ml a caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo cuadrado de 2 mm 0,2 g y agitando durante 16 horas, añadiendo, a continuación, etanol 20 ml y agua 10 ml y, mientras se agita, utilizando una solución de etanol hidratado 0,02 N de hidróxido de potasio para la valoración a temperatura ambiente por Timolftaleina como un indicador para encontrar de esta manera el número de moles del grupo carboxilo respecto del caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo 100 g, y convirtiendo el número de moles que se encontró a la cantidad de unidades de maleato de mono n-butilo.

15 Las relaciones de contenido de unidades de 1,3-butadieno y unidades de butadieno saturado se calcularon utilizando caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo y midiendo 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).

20 La relación de contenido de unidades de acrilonitrilo se calculó midiendo el contenido de nitrógeno en el grupo caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo por el procedimiento de Kjeldahl de acuerdo con JIS K 6383.

La relación de contenido de unidades de acrilato de n-butilo se calculó como los ingredientes restantes con respecto a las unidades monoméricas mencionadas más arriba.

Índice de yodo

25 El índice de yodo del caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo se midió de acuerdo con JIS K 6235.

Viscosidad Mooney (Polímero Mooney, Compuesto Mooney)

30 La viscosidad Mooney (polímero Mooney, compuesto Mooney) del caucho de nitrilo (altamente saturado) que contiene grupo carboxilo, caucho acrílico que contiene grupo carboxilo, y composición de caucho se midió de acuerdo con JIS K 6300-1 (unidades: [ML₁₊₄, 100°C]).

Propiedades físicas normales (Resistencia a la tracción, Alargamiento, dureza)

35 La composición de caucho se colocó en un molde de 15 cm verticales, 15 cm horizontales, profundidad de 0,2 cm y se formó por prensa presionando mediante una presión de prensa de 10 MPa a 170 °C durante 20 minutos para obtener un producto reticulado en forma de lámina. A continuación, el producto reticulado obtenido se transfirió a un horno tipo Geer y secundariamente se reticuló a 170 °C durante 4 horas. El caucho reticulado obtenido con forma de lámina fue perforado hasta una forma de mancuerna No. 3 para preparar una pieza de ensayo. Además, la pieza de ensayo obtenida se utilizó para medir la resistencia a la tracción y alargamiento del caucho reticulado de acuerdo con JIS K 6251 y, además, la dureza del caucho reticulado usando un medidor de dureza Durometer (tipo A) de acuerdo a JIS K 6253.

40 Ensayo de resistencia en frío (ensayo TR)

Se realizó el mismo procedimiento que en la evaluación de las propiedades físicas normales mencionadas más arriba para obtener caucho reticulado con forma de lámina, después se midió la resistencia en frío por un ensayo TR (ensayo de recuperación elástica a baja temperatura) de acuerdo con JIS K 6261. TR10 (unidades: °C) es el indicador de la resistencia en frío. Cuanto menor es este valor, mejor se puede juzgar la resistencia en frío.

45 Ensayo de inmersión en aceite (IRM901, IRM903)

Se realizó el mismo procedimiento que en la evaluación de las propiedades físicas normales mencionadas más arriba para obtener caucho reticulado con forma de lámina, después el producto reticulado se sumergió en el aceite de ensayo ajustado hasta 150°C (IRM901 y IRM903) durante 72 horas de acuerdo con JIS K6258 para ejecutar de ese modo el ensayo de inmersión en aceite.

50 Obsérvese que, en el ensayo de inmersión en aceite, se evaluaron el grado de hinchamiento de volumen ΔV después de la inmersión en aceite, la dureza después de la inmersión en aceite, el cambio en la dureza antes y

después de la inmersión en aceite, TR10 después de la inmersión en aceite, y el cambio en TR10, es decir, ATR10, antes y después de la inmersión en aceite.

5 El grado de hinchamiento de volumen ΔV después de la inmersión en aceite (unidades: %) se obtuvo mediante la medición del volumen del caucho reticulado antes y después de la inmersión en aceite y calculando " $\Delta V = ([\text{volumen después de la inmersión en aceite} - \text{volumen antes de la inmersión en aceite}] / \text{volumen antes de la inmersión en aceite}) \times 100$ ".

10 Además, en las evaluaciones de la dureza después de la inmersión en aceite, el cambio en la dureza antes y después de la inmersión en aceite, TR10 después de la inmersión en aceite, y el cambio ATR10 en TR10 antes y después de la inmersión en aceite, como caucho reticulado después de la inmersión en aceite, se utilizó uno que se secó la vacío a 100°C durante 48 horas después se enfrió suficientemente en una atmósfera de una temperatura de 23°C y una humedad de 50%.

15 La dureza después de la inmersión en aceite se determinó mediante la medición de la dureza del caucho reticulado después de la inmersión en aceite mediante el procedimiento mencionado más arriba. Además, el cambio en la dureza antes y después de la inmersión en aceite se determinó mediante el cálculo del "cambio en dureza = dureza después de la inmersión en aceite - dureza antes de la inmersión en aceite" a partir de las durezas antes y después de la inmersión en aceite.

20 TR10 después de la inmersión en aceite se determinó mediante la medición de TR10 del caucho reticulado después de la inmersión en aceite mediante el procedimiento mencionado más arriba. Además, el cambio $\Delta TR10$ de TR10 antes y después de la inmersión en aceite se calculó a partir de TR10 del caucho reticulado antes y después de la inmersión en aceite de acuerdo con " $\Delta TR10 = TR10$ después de la inmersión en aceite - TR10 antes de la inmersión en aceite".

Ensayo de deformación por compresión

25 Utilizando un molde de diámetro interior de 30 mm, diámetro de anillo de 3 mm, una composición de caucho fue reticulada a 170 °C durante 20 minutos por una presión de prensa de 10 MPa, a continuación, fue secundariamente reticulada a 170 °C durante 4 horas para obtener una pieza de ensayo con forma de junta tórica. Además, la pieza de ensayo con forma de junta tórica obtenida se utiliza para medir la deformación por compresión de la junta tórica de acuerdo con JIS K 6262 en las condiciones de la pieza de ensayo en forma de junta tórica colocada entre dos superficies planas a una distancia comprimida 25% en la dirección del espesor del anillo mantenida a 150 °C durante 168 horas. Cuanto más pequeño es este valor, mejor es la resistencia a la deformación por compresión.

30 Prueba de resistencia a la fricción superficial

35 Se realizó el mismo procedimiento que en la evaluación de las propiedades físicas normales mencionadas más arriba para obtener producto reticulado comprimido con forma de lámina. El producto reticulado comprimido con forma de lámina obtenido se midió en cuanto a la resistencia a la fricción superficial utilizando un dispositivo de medición de propiedad superficial del tipo Heidon (nombre del producto "HEIDON-14D", fabricado por Shinto Scientific Co., Ltd.). Obsérvese que, la medición se realizó mediante la medición de la fuerza de fricción F (unidades: gf) aplicada a un amplificador de tensión dinámica del dispositivo de medición de propiedad superficial del tipo Heidon utilizando un indentador de bola (SUS $\phi 10$) como una herramienta de medición y haciendo que el producto reticulado comprimido con forma de lámina se mueva horizontalmente en condiciones de una carga de ensayo de 100 g (carga vertical N) y una velocidad de ensayo de 50 mm / min. La siguiente fórmula se utilizó como base para

40 calcular el coeficiente de fricción μ .

$$\mu = F/N$$

45 En esta prueba, los valores del coeficiente de fricción μ se registraron de forma continua desde el estado donde el producto reticulado comprimido con forma de lámina estaba en reposo hasta cuando el mismo se volvió constante a la velocidad de ensayo. El valor máximo del coeficiente de fricción μ se definió como el "coeficiente de fricción estático", mientras que el valor cuando el coeficiente de fricción μ se hizo constante se definió como el "coeficiente de fricción dinámico".

Cuanto más pequeño son los valores del "coeficiente de fricción estático" y el "coeficiente de fricción dinámico", menor es la resistencia a la fricción superficial y mejores son las propiedades de deslizamiento que pueden ser juzgadas.

50 Ejemplo de Síntesis 1 (Producción de caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo (R1) y caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R2))

55 A un reactor, se cargaron sucesivamente agua de intercambio iónico 180 partes, concentración del 10% en peso de solución acuosa de sulfonato de dodecibenceno sódico 25 partes, acrilonitrilo 37,0 partes, maleato de mono n-butilo 4 partes, y t-dodecil mercaptano (ajustador de peso molecular) 0,5 partes. El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, a continuación, se cargó 1,3-butadieno 57 partes. El reactor se mantuvo a 5 °C, a continuación,

después se cargó hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) 0,1 partes. Mientras se agitaba, se continuó la reacción de polimerización. En los puntos de tiempo en el centro cuando la tasa de conversión polimerización alcanzó el 40% y 60%, se añadió 1 parte de maleato de mono n-butilo y la reacción de polimerización continuó durante 16 horas. A continuación, se añadió la concentración de 10% en peso de solución acuosa de hidroquinona (terminador de la polimerización) 0,1 partes para detener la reacción de polimerización, a continuación, se utilizó un evaporador rotativo con temperatura de agua de 60 °C para eliminar los monómeros residuales y obtener un látex (L1) de caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo (concentración de contenido sólido: aproximadamente 30% en peso).

A continuación, se añadieron dos volúmenes de metanol al látex (L1) obtenido para coagularlo, a continuación, el resultado se filtró para retirar los sólidos (migas). Las migas se secaron al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener de este modo caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo (R1). El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo (R1) tenía una viscosidad Mooney de polímero [ML₁₊₄, 100°C] de 12. Además, los contenidos de las unidades monoméricas que formaban el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo (R1) obtenido eran unidades de acrilonitrilo 36,7 % en peso, unidades de maleato de mono n-butilo 5,7 % en peso, y unidades de 1,3-butadieno 57,6 % en peso.

A continuación, se añadió al autoclave, un catalizador de paladio (solución de 1% en peso de solución de acetato de paladio acetona y mismo peso de agua de intercambio iónico mezclados juntos) para dar un contenido de paladio, relación en peso, de 1.000 ppm con respecto al peso seco de caucho que está contenido en el látex (L1) y la mezcla se sometió a una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 3 MPa y temperatura de 50 °C durante 6 horas para obtener un látex (L2) de caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado.

Además, dos volúmenes de metanol se añadieron al látex (L2) obtenido para coagularlo, a continuación, el resultado se filtró para retirar los sólidos (migas). Las migas se secaron al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener de este modo caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R2). El caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R2) tenía un índice de yodo de 6,5 y una viscosidad Mooney de polímero [ML₁₊₄, 100°C] de 40. La relación de contenido de unidades monoméricas que forman el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R2) era unidades de acrilonitrilo 35,7 % en peso, unidades de maleato de mono n-butilo 5,7 % en peso, y unidades de 1,3-butadieno (incluyendo partes hidrogenadas) 58,6 % en peso.

Ejemplo 1

Utilizando un mezclador Bambury, a 100 partes de caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R2) obtenido en el Ejemplo de síntesis 1, se añadieron carbón MT (nombre del producto "Thermax MT", fabricado por Cancarb, negro de humo) 200 partes, aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral (nombre del producto "KF-868", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 90 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 8800 g/mol, el compuesto de la fórmula (1) mencionada más arriba en la que X¹=NH₂) 49,5 partes, polioxi-etilenoestearil éster de ácido fosfórico (nombre del producto "Phosphanol RL-210", fabricado por Toho Chemical, auxiliar de procesamiento) 1 parte, y 4,4'-di-(α,α -dimetilbencil)difenilamina (nombre del producto "Naugard 445", fabricado por Crompton, agente antienviejamiento) 1,5 partes y se mezclaron, después la mezcla se transfirió a un rodillo y se mezcló y se amasó con 1,3-di-o-tolilguanidina (nombre del producto "Noccellar DT", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, acelerador de reticulación básico) 2 partes y carbamato de hexametilendiamina (nombre del producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación a base de poliamina que cae dentro de las aminas polivalentes alifáticas) 2,2 partes para preparar una composición de caucho.

Además, se utilizaron los procedimientos mencionados más arriba para evaluar y realizar la prueba de viscosidad Mooney del compuesto, propiedades físicas normales, resistencia en frío, y ensayo de inmersión en aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (para referencia y/o comparación solamente)

En el Ejemplo 1, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral 49,5 partes, un aceite de silicona amino modificado de tipo de dos extremos (nombre del producto "X-22-1618", fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 55 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 1500 g/mol, el compuesto de la fórmula (7) mencionada más arriba) 49,5 partes y no se utilizó carbamato de hexametilendiamina, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (para referencia y/o comparación solamente)

En el Ejemplo 2, excepto que se utilizó en lugar de 1,3-di-o-tolilguanidina 2 partes, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undeceno-7 (DBU) (nombre del producto "RHENOGAN XLA-60 (GE2014)", fabricado por RheinChemie, DBU 60% (incluyendo parte que forma sal de dialquil disfosfato de zinc) y polímero de ácido acrílico y dispersante 40%, acelerador de reticulación básico) 4 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (para referencia y/o comparación solamente)

En el Ejemplo 2, excepto que se utilizó en lugar del caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R2) 100 partes, el caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo (R1) 100 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

En el Ejemplo 1, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral 49,5 partes, un aceite de silicona epoxi modificado de tipo de dos extremos (nombre del producto "X-22-163B", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 60 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 1750 g/mol, el compuesto de la fórmula (2) mencionada más arriba en la que X² y X³=epoxi etilo) 49,5 partes y que se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,2 partes a 0,4 parte, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

En el Ejemplo 1, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral 49,5 partes, un aceite de silicona mercapto modificado de tipo de dos extremos (nombre del producto "X-22-167B", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 55 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 1670 g/mol, el compuesto de la fórmula (2) mencionada más arriba en la que X² y X³=-SH) 49,5 partes y se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,2 partes a 0,3 parte, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

En el Ejemplo 1, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral 49,5 partes, un aceite de silicona carboxilo modificado de tipo de dos extremos (nombre del producto "X-22-162C", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 220 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 2300 g/mol, el compuesto de la fórmula (2) mencionada más arriba en la que X² y X³=C(=O)OH) 49,5 partes y se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,2 partes a 5,2 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8 (para referencia y/o comparación solamente)

En el Ejemplo 2, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona amino modificado del tipo de dos extremos 49,5 partes, un aceite de silicona epoxi modificado del tipo extremo simple (nombre del producto "X-22-173DX", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 65 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 4500 g/mol, el compuesto de la fórmula (4) mencionada más arriba en la que X⁷=epoxi etilo) 49,5 partes, no se utilizó 1,3-di-*o*-tolilguanidina, y se utilizó, como agente de reticulación, el producto al 40% de 1,3-bis(*t*-butil peroxiisopropil)benceno (peróxido orgánico) (fabricado por GEO Specialty Chemicals Inc., Vul-Cup 40KE) 8 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9 (para referencia y/o comparación solamente)

En el Ejemplo 8, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona epoxi modificado del tipo extremo simple 49,5 partes, un aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral (nombre del producto "KF-868", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 90 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 8.800 g/mol, el compuesto de la fórmula (1) mencionada más arriba en la que X¹= NH₂) 49,5 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

En el Ejemplo 1, excepto que no se utilizó el aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral y se cambió la cantidad de uso del carbamato de hexametilendiamina de 2,2 partes a 2,6 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

En el Ejemplo 1, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral 49,5 partes, tri-2-etilhexil trimelitato (nombre del producto "ADK Cizer C-8", fabricado por ADEKA, agente plastificante) 49,5 partes y se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,2 partes a 2,6 partes, se

siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar la composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplos									Ejemplo comparativo		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	
Formulación												
Caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo (R1) (partes)				100								
Caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupo carboxilo (R2) (partes)	100	100	100		100	100	100	100	100	100	100	100
Negro de humo (partes)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
4,4'-di-(α , α -dimetilbencil) difenilamina (partes)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Polioxietilenestearil éter de ácido fosfórico (partes)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno (40% de producto) (partes)								8	8			
Carbamato de hexametilenodiamina(partes)	2,2				0,4	0,3	5,2			2,6	2,6	
Aceite de silicona amino modificado del tipo de cadena lateral(partes)	49,5								49,5			
Aceite de silicona amino modificado del tipo de dos extremos (partes)		49,5	49,5	49,5								
Aceite de silicona epoxi modificado del tipo de dos extremos (partes)					49,5							
Aceite de silicona mercapto modificado del tipo de dos extremos (partes)						49,5						
Aceite de silicona carboxilo modificado del tipo de dos extremos (partes)							49,5					
Aceite de silicona epoxi modificado del tipo de extremo simple (partes)								49,5				
Tri-2-etilhexil trimelitato												49,5
1,3-di-o-tolilguanidina	2	2		2	2	2	2			2	2	
1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undeceno-7 (60%)			4									
Viscosidad de Mooney de compuesto	48	41	42	16	50	49	51	53	49	253	55	
Propiedades físicas normales												
Resistencia a la tracción (MPa)	15,4	15,2	15,9	16,1	18,5	13,7	11,6	17,9	15,8	16,8	16,3	
Alargamiento (%)	200	210	200	170	220	320	500	230	210	160	190	
Dureza (DURO A)	82	84	82	82	80	81	80	82	80	91	76	
Prueba de resistencia en frío (tasa constante de prueba de extensión)												
TR10(°C)	-23	-22	-22	-21	-22	-24	-21	-21	-23	-19	-25	
Prueba de inmersión en aceite (IRM901, 150°C, 72 horas)												
Grado de hinchamiento de volumen ΔV (%)	-0,3	-1,5	-1,6	-0,3	-0,1	-0,1	-0,2	-0,5	-0,3	-0,5	-17,8	
Dureza después de la inmersión en aceite (DURO A)	83	84	83	83	82	82	81	82	82	92	92	
Cambio de dureza antes y después de la inmersión en aceite (DURO A)	1	0	1	1	2	1	1	0	2	1	16	

TR10 después de la inmersión en aceite (°C)	-23	-21	-22	-22	-21	-23	-21	-21	-23	-21	-18
Cambio Δ TR10 de TR10 antes y después de la inmersión en aceite (°C)	0	1	0	-1	1	1	0	0	0	-2	7
Prueba de inmersión en aceite (IRM903, 150°C, 72 horas)											
Grado de hinchamiento de volumen ΔV (%)	8,0	13,0	13,4	8,0	12,1	11,8	10,4	10,9	11,7	7,3	-10,3
Dureza después de la inmersión en aceite (DURO A)	83	86	85	83	82	82	80	82	82	92	92
Cambio de dureza antes y después de la inmersión en aceite (DURO A)	1	2	3	1	2	1	0	0	2	1	16
TR10 después de la inmersión en aceite (°C)	-22	-21	-22	-21	-22	-23	-21	-21	-22	-20	-17
Cambio Δ TR10 de TR10 antes y después de la inmersión en aceite (°C)	1	1	0	0	0	1	0	0	1	-1	8

A partir de la Tabla 1, cuando se mezcla un aceite de silicona reactivo en un caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo (R1) o caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R2), el resultado se vuelve bajo en viscosidad Mooney del compuesto, excelente en capacidad de trabajo, tiene excelentes propiedades físicas normales y resistencia en frío, y, además, cuenta con un pequeño cambio en el volumen, cambio en dureza, y cambio en TR10 del indicador de la resistencia en frío debido a la inmersión en aceite, y es excelente en resistencia al aceite (Ejemplos 1 a 9).

Por otro lado, cuando no se mezcla el aceite de silicona reactivo, el resultado se vuelve alto en viscosidad Mooney del compuesto y inferior en menajabilidad (ejemplo comparativo 1). Además, cuando se utiliza trimelitato de tri-2-etilhexilo como agente plastificante en vez del aceite de silicona reactivo, el resultado fue grande en cada uno de cambio en el volumen, cambio en dureza, y cambio en TR10 del indicador de resistencia en frío debido a la inmersión en aceite y fue inferior en resistencia al aceite (Ejemplo comparativo 2).

Ejemplo 10

Utilizando un mezclador Bambury, a 100 partes de caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R2) obtenido en el Ejemplo de Síntesis1, se añadieron sílice (nombre del producto "Nipsil ER", fabricado por Toso Silica) 50 partes, Tri-2-etilhexil trimelitato de tri-2-etilhexilo (nombre del producto "ADK Cizer C-8", fabricado por ADEKA, agente plastificante) 5 partes, 4,4'-di-(D,D-dimetilbencil)difenilamina (nombre del producto "Nocrac CD", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, agente antienviejecimiento) 1,5 partes, ácido esteárico 1 parte, polioxietileno stearyl éter ácido fosfórico (nombre del producto "Phosphanol RL-210", fabricado por Toho Chemical, auxiliar de procesamiento) 1 parte, 3-aminopropil trietoxisilano (nombre del producto "Z-6011", fabricado por Toray Dow Corning, agente de acoplamiento a silano) 1 parte, y, además, aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral (nombre del producto "KF-868", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 90 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 8800 g/mol, el compuesto de la fórmula (1) mencionada más arriba en la que X¹=NH₂) 5 partes y se mezcló a 50°C durante 5 minutos. Después, la mezcla obtenida se transfirió a un rodillo de 50°C y se mezcló y se amasó con carbamato de hexametilendiamina (nombre del producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación a base de poliamina comprendido en las aminas polivalentes alifáticas) 2,55 partes, y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undeceno-7 (DBU) (nombre del producto "RHENOGRAN XLA-60 (GE2014)", fabricado por RheinChemie, DBU 60% (incluyendo la parte que forma la sal de dialquil disfosfato de zinc), acelerador de reticulación básico) 4 partes para preparar una composición de caucho.

Además, utilizando la composición de caucho obtenida, se utilizaron los procedimientos mencionados más arriba para evaluar la viscosidad Mooney del compuesto, propiedades físicas normales, ensayo de inmersión en aceite (IRM901, grado de hinchamiento de volumen ΔV después de la inmersión en aceite), deformación por compresión test, resistencia en frío test, y resistencia a la fricción superficial test. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 11

En el Ejemplo 10, excepto que se cambió la cantidad de uso del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral de 5 partes a 10 partes y se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,55 partes a 2,51 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 10 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 12

En el Ejemplo 10, excepto que se cambió la cantidad de uso del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral de 5 partes a 15 partes y se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,55 partes a 2,46 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 10 para preparar una composición de caucho y

evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 13

5 En el Ejemplo 10, excepto que se cambió la cantidad de uso del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral de 5 partes a 10 partes, se cambió la cantidad de uso de 3-aminopropil trietoxisilano de 1 parte a 0 parte, y además se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,55 partes a 2,51 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 10 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 14

10 En el Ejemplo 10, excepto que se cambió la cantidad de uso del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral de 5 partes a 10 partes, se cambió la cantidad de uso de carbamato de hexametilendiamina de 2,55 partes a 2,51 partes, y además se añadió alcohol estearílico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, alcohol saturado C₁₈) 5 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 10 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ejemplos				
		10	11	12	13	14
Formulación						
	Caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R2) (partes)	100	100	100	100	100
	Sílice (partes)	50	50	50	50	50
	Trimelitato de tri-2-etilhexilo (partes)	5	5	5	5	5
	4,4'-di-(D,D-dimetilbencil) difenilamina (partes)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Ácido esteárico (partes)	1	1	1	1	1
	Polioxi-etileneesteatilo éter ácido fosfórico (partes)	1	1	1	1	1
	3-aminopropil trietoxisilano (partes)	1	1	1		1
	Aceite de silicona amino modificado del tipo de cadena lateral (partes)	5	10	15	10	10
	Alcohol estearílico (partes)					5
	Carbamato de hexametilendiamina (partes)	2,55	2,51	2,46	2,51	2,51
	1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undeceno-7 (60%) (partes)	4	4	4	4	4
	Viscosidad Mooney del compuesto	101	91	82	88	71
Propiedades físicas normales						
	Resistencia a la tracción (MPa)	21,0	19,0	20,0	20,5	21,7
	Alargamiento (%)	140	150	150	260	160
	Dureza (DURO A)	73	73	73	72	73
Ensayo de inmersión en aceite (IRM901, 150°C, 72 horas)						
	Grado de hinchamiento de volumen ΔV (%)	-2,7	-2,6	-2,4	-2,3	-2,9
Ensayo de deformación por compresión (Junta tórica)						
	Deformación por compresión (%)	20,9	18,6	23,2	25,6	24,1
Ensayo de resistencia en frío (tasa constante de ensayo de extensión)						
	TR10 (°C)	-21	-21	-21	-21	-22
Ensayo de resistencia a la fricción de la piel						
	Coefficiente de fricción estático	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3
	Coefficiente de fricción dinámico	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2

15 A partir de la Tabla 2, el caucho reticulado que se obtiene mediante la reticulación de una composición de caucho que contiene caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado y un aceite de silicona reactivo y sílice tiene excelentes propiedades físicas normales y resistencia al aceite y es excelente en la resistencia a la deformación por compresión y resistencia a la fricción superficial también (Ejemplos 10 a 14). Obsérvese que, en los Ejemplos 10 a 14, se siguió el procedimiento mencionado más arriba para realizar un ensayo de resistencia en frío (ensayo TR), después de lo cual los resultados se convirtieron en la misma medida que los Ejemplos 1 a 9 y la resistencia en frío fue excelente.

20

Ejemplo de síntesis 2 (Producción de caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R3))

Una botella de metal se cargó sucesivamente con agua de intercambio iónico 180 partes, concentración 10% en peso de solución acuosa de dodecilsulfonato de sodio 25 partes, acrilonitrilo 20 partes, maleato de mono n-butilo 5 partes, acrilato de n-butilo 35 partes, y t-dodecil mercaptano (ajustador de peso molecular) 0,5 partes. El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, a continuación, se cargó 1,3-butadieno 40 partes. La botella metálica se mantuvo a 5 °C, se añadió hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) 0,1 partes, y la botella de metal se hizo girar mientras se provocaba una reacción de polimerización durante 16 horas. Además, se añadió una concentración de 10% en peso de solución acuosa de hidroquinona (terminador de la polimerización) 0,1 partes para detener la reacción de polimerización, a continuación, se utilizó un evaporador rotativo con temperatura del agua de 60 ° C para eliminar los monómeros residuales y obtener un látex (L3) de caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente 30% en peso).

A continuación, se añadió al autoclave, un catalizador de paladio (solución de 1% en peso de solución de acetato de paladio acetona y mismo peso de agua de intercambio iónico mezclados juntos) para dar un contenido de paladio, por relación en peso, de 1.000 ppm con respecto al caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo que estaba contenido en el látex obtenido (L3) y la mezcla se sometió a una reacción de adición de hidrógeno a una temperatura de 50 °C y presión de hidrógeno de 3 MPa durante 6 horas para obtener un látex (L4) de caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R3).

Además, al látex (L4) obtenido, se añadieron dos volúmenes de metanol para coagular el caucho, después el caucho se secó al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R3). El caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R3) tenía un índice de yodo de 10, un contenido de grupo carboxilo de $2,5 \times 10^{-2}$ ephr, y una viscosidad Mooney de polímero (ML_{1+4} , 100°C) de 45. Además, el contenido de unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados, que se calculó a partir del índice de yodo del caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R3), era 6,6 % en peso (quedando unidades de 1,3-butadieno que tienen enlaces dobles carbono-carbono calculadas como 1 unidad monomérica).

Además, la composición del caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R3) consistía en unidades de acrilonitrilo 22 % en peso, unidades de 1,3-butadieno (incluyendo partes hidrogenadas) 44 % en peso, unidades de mono n-butil maleato 4 % en peso, y unidades de n-butil acrilato 30 % en peso.

Obsérvese que, al producir un caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R3), no se utilizó un monómero que tiene un átomo de halógeno, por lo que la relación de contenido de unidades monoméricas que tiene átomos de halógeno fue del 0% en peso.

Ejemplo de síntesis 3 (Producción de caucho acrílico que contiene grupo carboxilo (R4))

A un reactor de polimerización, que estaba equipado con un termómetro y agitador, se cargaron agua 200 partes, lauril sulfato de sodio 3 partes, acrilato de etilo 49 partes, acrilato de n-butilo 49 partes, y maleato de mono n-butilo 2 partes. El reactor se redujo en presión y se desgasificó y el interior se sustituyó con nitrógeno dos veces para eliminar completamente el oxígeno, a continuación, se añadieron hidroperóxido de cumeno 0,005 partes y sulfoxilato de formaldehído sódico 0,002 partes y se inició la polimerización en emulsión bajo presión ordinaria a una temperatura de 30 °C para provocar una reacción hasta llegar a una tasa de conversión de polimerización de 95%. La polimerización obtenida en solución de emulsión se coaguló mediante una solución de cloruro cálcico, a continuación, el resultado se enjuagó y se secó para obtener caucho acrílico que contenía grupo carboxilo (R4). La composición del caucho acrílico que contenía grupo carboxilo (R4) consistía en unidades de acrilato de etilo 49 % en peso, unidades de acrilato de n-butilo 49 % en peso, y unidades de maleato de mono n-butilo 2 % en peso, mientras que la viscosidad Mooney de polímero (ML_{1+4} , 100°C) fue 35. Además, al producir el caucho acrílico que contenía grupo carboxilo (R4), en la polimerización, no se utilizaron dienos y otros monómeros que deben estar contenidos en un estado que tiene enlaces dobles insaturados carbono-carbono, por lo que la relación de contenido de la unidades monoméricas que tienen enlaces dobles insaturados carbono-carbono era del 0% en peso. Además, al producir caucho acrílico que contenía grupo carboxilo (R4), tampoco se utilizaron monómeros que tienen átomos de halógeno, por lo que la relación de contenido de unidades monoméricas que tienen átomos de halógeno también fue 0% en peso.

Ejemplo 15

Utilizando un mezclador Bambury, a 100 partes de caucho de nitrilo que contenía grupo carboxilo altamente saturado (R3) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 2, se añadieron negro de humo FEF (nombre del producto "Seast SO", fabricado por Tokai Carbon) 50 partes, Trimelitato de tri-2-etilhexilo (nombre del producto "ADK Cizer C-8", fabricado por ADEKA, agente plastificante) 5 partes, 4,4'-di-(D,D-dimetilbencil)difenilamina (nombre del producto "Naugard 445", fabricado por Crompton, agente antienviejamiento) 1,5 partes, ácido esteárico (acelerador de reticulación) 1 parte, y aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral (nombre del producto "KF-865", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 90 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 5000 g/mol, el compuesto de la fórmula (6) mencionada más arriba) 10 partes y se mezclaron a 50°C durante 5

minutos. A continuación, la mezcla obtenida se transfirió a un laminador a 50°C y se mezcló y se amasó con carbamato de hexametilendiamina (nombre del producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación de poliamina que cae dentro de las aminas polivalentes alifáticas) 1,2 partes, y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undeceno-7 (DBU) (nombre del producto "RHENOGRAN XLA-60 (GE2014)", fabricado por RheinChemie, DBU 60% (incluyendo parte que forma la sal de dialquil disfosfato de zinc), acelerador de reticulación básico) 4 partes para obtener una composición de caucho.

Además, utilizando la composición de caucho obtenida, se utilizaron los procedimientos mencionados más arriba para evaluar las propiedades físicas normales y resistencia a la fricción superficial. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

10 **Ejemplo 16**

En el Ejemplo 15, excepto que se utilizó en lugar del aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral 10 partes, un aceite de silicona amino modificado de tipo de dos extremos (compuesto de nombre del producto "X-22-161B", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 55 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 1.500 g/mol, el compuesto de la fórmula (7) mencionado más arriba) 10 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 17

Utilizando un mezclador Bambury, a 100 partes de caucho acrílico que contenía grupo carboxilo (R4) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 3, se añadieron negro de humo FEF (nombre del producto "Seast SO", fabricado por Tokai Carbon) 60 partes, 4,4'-di-(D,D-dimetilbencil)difenilamina (nombre del producto "Naugard 445", fabricado por Crompton, agente antienviejamiento) 2 partes, ácido esteárico (acelerador de reticulación) 2 partes, y aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral (nombre del producto "KF-865", fabricado por ShinEtsu Chemical Co., Ltd., viscosidad dinámica a 25°C: 90 mm²/s, equivalente del grupo funcional: 5000 g/mol, el compuesto de la fórmula (6) mencionada más arriba) 10 partes y se mezcló a 50°C durante 5 minutos. A continuación, la mezcla obtenida se transfirió a un laminador a 50°C y se mezcló y se amasó con carbamato de hexametilendiamina (nombre del producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación de poliamina que cae dentro de las aminas polivalentes alifáticas) 0,6 partes, y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undeceno-7 (DBU) (nombre del producto "RHENOGRAN XLA-60 (GE2014)", fabricado por RheinChemie, DBU 60% (incluyendo la parte que forma la sal de dialquil disfosfato de zinc), acelerador de reticulación básico) 4 partes para obtener una composición de caucho.

Además, utilizando la composición de caucho obtenida, se utilizaron los procedimientos mencionados más arriba para evaluar las propiedades físicas normales y resistencia a la fricción superficial. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 3

En el Ejemplo 15, excepto que no se usó el aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

En el Ejemplo 15, excepto que no se usó el aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral, pero se utilizó tri-2-etilhexil trimelitato en 15 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 5

En el Ejemplo 17, excepto que no se usó el aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 17 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 6

En el Ejemplo 17, excepto que no se usó el aceite de silicona amino modificado de tipo cadena lateral, pero se utilizó un agente plastificante a base de éster poliéter (nombre del producto "ADK Cizer RS-735", fabricado por ADEKA) en 10 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 17 para preparar una composición de caucho y evaluar la misma. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplos			Ejemplo comparativo			
	15	16	17	3	4	5	6
Formulación							
Caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupo carboxilo (R3) (partes)	100	100	-	100	100	-	-
Caucho acrílico que contiene grupo carboxilo (R4) (partes)	-	-	100	-	-	100	100
Negro de humo (partes)	50	50	60	50	50	60	60
Aceite de silicona amino modificado del tipo de cadena lateral (partes)	10	-	10	-	-	-	-
Aceite de silicona amino modificado del tipo de dos extremos (partes)	-	10	-	-	-	-	-
Agente plastificante a base de éster de poliéter (partes)	-	-	-	-	-	-	10
Trimelitato de tri-2-etilhexilo (agente plastificante) (partes)	5	5	-	5	15	-	-
Ácido esteárico (partes)	1	1	2	1	1	2	2
4,4'-di-(a, a-dimetilbencil)difenilamina (partes)	1,5	1,5	2	1,5	1,5	2	2
Carbamato de hexametilendiamina (partes)	1,2	1,2	0,6	1,2	1,2	0,6	0,6
1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undeceno-7 (60%) (partes)	4	4	4	4	4	4	4
Propiedades físicas normales							
Resistencia a la tracción (MPa)	17,0	16,1	8,3	20,9	18,2	10,8	11,5
Alargamiento (%)	240	170	220	270	290	200	250
Dureza (DURO A)	69	69	64	70	66	65	64
Prueba de resistencia a la fricción superficial							
Coefficiente de fricción estático	0,5	0,4	1,2	1,8	1,5	2,0	1,6
Coefficiente de fricción dinámico	0,3	0,3	0,8	1,4	1,0	1,7	1,3

5 A partir de la Tabla 3, podría confirmarse que al mezclar un aceite de silicona reactivo en caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo altamente saturado (R3) y caucho acrílico que contiene grupo carboxilo (R4), el caucho reticulado obtenido tiene bajo coeficiente de fricción estático y bajo coeficiente de fricción dinámico y es excelente en resistencia a la fricción superficial y que debido a que es excelente en la resistencia a la fricción superficial, es apropiado para su uso como miembro de sellado para partes deslizantes (Ejemplos 15 a 17).

10 Por otro lado, cuando no se mezcla un aceite de silicona reactivo, sin importar la cantidad y tipo del agente plastificante, el coeficiente de fricción estático y coeficiente de fricción dinámico se vuelven más altos y la resistencia a la fricción superficial se vuelve más baja (Ejemplos Comparativos 3 a 6).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de caucho de nitrilo que contiene un caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo, un aceite de silicona reactivo y al menos un agente de reticulación que se selecciona del grupo que consiste en un agente de reticulación a base de peróxido orgánico y agente de reticulación a base de poliamina; en la que dicho aceite de silicona reactivo tiene al menos un grupo reactivo que se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo mercapto, grupo epoxi, grupo carboxilo, grupo acrílico, y grupo metacrilo.
2. La composición de caucho de nitrilo según la reivindicación 1, en la que dicho caucho de nitrilo que contiene un grupo carboxilo tiene un índice de yodo de 120 o menos.
- 10 3. La composición de caucho de nitrilo según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo contiene unidades monoméricas de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado.
4. La composición de caucho de nitrilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho caucho de nitrilo que contiene grupo carboxilo contiene unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado de 5 a 60 % en peso, unidades monoméricas de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de 0,1 a 20 % en peso, y unidades de monómero de dieno conjugado de 15 a 94.9 % en peso.
- 15 5. La composición de caucho de nitrilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que además contiene sílice.
6. Una composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento que contiene un caucho que contiene un grupo carboxilo que tiene unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo en una relación de 0,1 a 20 % en peso, una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen enlaces dobles carbono-carbono insaturados de 20 % en peso o menos, y una relación de contenido de unidades monoméricas que tienen átomos de halógeno de 5 % en peso o menos,
un aceite de silicona reactivo que tiene al menos un grupo reactivo que se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo mercapto, grupo epoxi, grupo carboxilo, grupo acrílico, y grupo metacrilo, y al menos un agente de reticulación que se selecciona del grupo que consiste en un agente de reticulación a base de peróxido orgánico y agente de reticulación a base de poliamina.
- 20 7. La composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento según la reivindicación 6, en la que dichas unidades monoméricas que contienen grupo carboxilo son unidades monoméricas de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado.
- 30 8. La composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento según la reivindicación 6 o 7, en la que dicho caucho que contiene grupo carboxilo es un caucho de nitrilo altamente saturado que contiene unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado en una relación de 5 a 60 % en peso.
9. Un caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho de nitrilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
10. El caucho reticulado según la reivindicación 9, que es un miembro de sellado, cinturón, manguera, o junta.
- 35 11. Un caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho para su uso como miembro de deslizamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.
12. El caucho reticulado para su uso como miembro de deslizamiento según la reivindicación 11, que es un miembro de sellado para partes deslizantes.