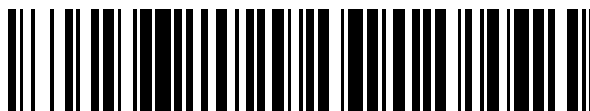


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 421**

51 Int. Cl.:

C08L 13/00	(2006.01)	C08K 5/205	(2006.01)
C08F 220/44	(2006.01)	C08J 3/24	(2006.01)
C08F 222/06	(2006.01)		
C08F 236/06	(2006.01)		
C08K 5/05	(2006.01)		
C08K 5/17	(2006.01)		
C08L 9/02	(2006.01)		
C09K 3/10	(2006.01)		
C08F 236/12	(2006.01)		
C08K 5/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2013 PCT/JP2013/075828**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14050853**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2013 E 13842366 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2902437**

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

30 Prioridad:

26.09.2012 JP 2012212207

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

06.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MORI, KENTARO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 622 421 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 reticulable y caucho reticulado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho reticulable que puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en la resistencia a la deformación permanente por compresión y caucho reticulado que se obtiene utilizando la composición de caucho reticulable.

Antecedentes de la técnica

10 En el pasado, se ha utilizado el caucho de nitrilo (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno) como un material para mangueras, tubos y otras piezas de caucho de uso en automóviles mediante el aprovechamiento de su resistencia al aceite, propiedades mecánicas, resistencia química, etc. Adicionalmente, el caucho de nitrilo hidrogenado (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado) que se obtiene mediante la hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono en la cadena principal del polímero de caucho de nitrilo es adicionalmente excelente en resistencia al calor, por lo que se utiliza para correas, mangueras, diafragmas y otras piezas de caucho.

15 En esta situación, el Documento de Patente 1 propone una composición de caucho reticulable que contiene un caucho de nitrilo hidrogenado que tiene unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, un agente de reticulación a base de poliamina y un acelerador de la reticulación básico. Mediante el uso de esta composición, se obtiene caucho reticulado que mejora considerablemente en la resistencia al calor y la resistencia a la deformación permanente por compresión, pero se ha buscado una mejora adicional en la resistencia a la deformación permanente por compresión.

20 El Documento de Patente 2 desvela una composición de caucho reticulable que comprende de 0,2 a 10 partes en peso de un agente anti-envejecimiento a base de amina secundaria aromática y de 0,2 a 20 partes en peso de un agente de reticulación a base de poliamina con respecto a 100 partes en peso de un caucho de nitrilo incluyendo una unidad de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y una unidad de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y que tiene un índice de yodo de 120 o menos.

Documentos de la técnica anterior**Documentos de patente**

30 Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa N.º 2001-55471A (Patente de los EE.UU. N.º 6.657.014)

Documento de Patente 2: EP 1 964 882 A1

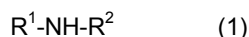
Divulgación de la invención**Problema que se resuelve mediante la invención**

35 La presente invención tiene por objeto la provisión de una composición de caucho reticulable que puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en la resistencia a la deformación permanente por compresión y caucho reticulado que se obtiene utilizando la composición de caucho reticulable.

Medios para resolver los problemas

40 Los inventores participaron en estudios intensivos para conseguir el objeto anterior y, como resultado, descubrieron que el objeto anterior puede conseguirse mediante una composición de caucho reticulable que comprende un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo con un índice de yodo de 120 o menos en el que un agente de reticulación de poliamina y un acelerador de reticulación básico específico se mezclan y de este modo completaron la presente invención.

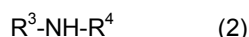
45 Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho reticulable que contiene un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) con un índice de yodo de 120 o menos, un agente de reticulación de poliamina (B) y un acelerador de reticulación básico (C) que se expresa por la siguiente fórmula general (1), en la que el índice de yodo se determina de acuerdo con JIS K6235.



(Donde en la fórmula general (1), R^1 y R^2 son, respectivamente independientemente, grupos alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes o grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes).

50

Adicionalmente, el acelerador de reticulación básico (C) es preferentemente uno que se expresa por la siguiente fórmula general (2).



5 (Donde en la fórmula general (2), R^3 y R^4 son, respectivamente independientemente, grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 8 átomos de carbono).

Adicionalmente, el acelerador de reticulación básico (C) es preferentemente dicitlopentilamina o dicitlohexilamina.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable preferentemente contiene adicionalmente un alquilenglicol.

Además, el acelerador de reticulación básico (C) preferentemente forma una sal con el alquilenglicol.

10 Adicionalmente, la composición de caucho reticulable preferentemente contiene adicionalmente un alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono.

Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho reticulable anterior. El caucho reticulado es preferentemente un elemento de junta de estanqueidad.

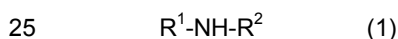
Efectos de la invención

15 De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una composición de caucho reticulable que puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en la resistencia a la deformación permanente por compresión. Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar caucho reticulado excelente en la resistencia a la deformación permanente por compresión que se obtiene mediante la reticulación de la composición de caucho reticulable.

Descripción de realizaciones

Composición de caucho reticulable

La composición de caucho reticulable de la presente invención contiene un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) con un índice de yodo de 120 o menos, un agente de reticulación de poliamina (B) y un acelerador de reticulación básico (C) que se expresa por la siguiente fórmula general (1).



(Donde en la fórmula general (1), R^1 y R^2 son, respectivamente independientemente, grupos alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes o grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes).

Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A)

30 En primer lugar, se explicará el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) con un índice de yodo de 120 o menos que se utiliza en la presente invención. El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) con un índice de yodo de 120 o menos, que se utiliza en la presente invención (a continuación, a veces simplemente denominado un "caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A)") es caucho con un índice de yodo de 120 o menos, que se obtuvo mediante la copolimerización de un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, un monómero que
35 contiene un grupo carboxilo, y, utilizado de acuerdo con la necesidad, un monómero de dieno conjugado, un monómero de éster de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, etc.

El monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado no está particularmente limitado, a condición de que sea un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que tenga un grupo nitrilo. Por ejemplo, pueden mencionarse acrilonitrilo; α -cloroacrilonitrilo, α -bromoacrilonitrilo, u otro α -halógenoacrilonitrilo; metacrilonitrilo u otro α -alquilacrilonitrilo; etc.

40 Entre estos, también, son de preferencia acrilonitrilo y metacrilonitrilo, mientras que el acrilonitrilo es más de preferencia. El monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado puede utilizarse como un único tipo solo o una pluralidad de tipos combinados.

El contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es preferentemente del 10 al 60 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferentemente del 10 al 50 % en peso,
45 mucho más preferentemente del 15 al 50 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de una disminución en la resistencia al aceite, mientras que si es demasiado grande, puede disminuir la resistencia al frío.

El monómero que contiene un grupo carboxilo no está particularmente limitado, a condición de que sea un monómero que pueda copolimerizarse con un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y que tenga al
50 menos un grupo carboxilo (libre) sin sustituir que no esté esterificado etc. Mediante el uso de un monómero que

contiene un grupo carboxilo, es posible introducir grupos carboxilo en el caucho de nitrilo.

Como el monómero que contiene un grupo carboxilo que se utiliza en la presente invención pueden mencionarse, por ejemplo, un monómero de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, un monómero de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado, un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, etc. Adicionalmente, los monómeros que contienen grupos carboxilo incluyen también un monómero en el que los grupos carboxilo de estos monómeros forman carboxilatos. Además, un anhídrido de un ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado también provoca que los grupos anhídrido de ácido se escindan después de la copolimerización para formar grupos carboxilo, por lo que puede utilizarse como un monómero que contienen grupos carboxilo.

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

15 Como el monómero de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado pueden mencionarse el ácido fumárico, ácido maleico y otro ácido butenodioico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido alilmalónico, ácido teracónico, etc. Adicionalmente, como el anhídrido de un ácido carboxílico polivalente α,β -insaturado pueden mencionarse, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, etc.

20 Como el 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 otros ésteres monoalquílicos del ácido maleico; maleato de monocicloheptilo, maleato de monociclohexilo, maleato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos del ácido maleico; maleato de monometilcicloheptilo, maleato de monometilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos del ácido maleico; fumarato de mono n-butilo y otros ésteres monoalquílicos de ácido fumárico; fumarato de monocicloheptilo, fumarato de monociclohexilo, fumarato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos del ácido fumárico; fumarato de monometilcicloheptilo, fumarato de monometilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos del ácido fumárico; citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo, citraconato de mono n-butilo y otros ésteres monoalquílicos del ácido citracónico; citraconato de monocicloheptilo, citraconato de monociclohexilo, citraconato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos del ácido citracónico; citraconato de monometilcicloheptilo, citraconato de monometilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos del de ácido citracónico; itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo, itaconato de mono n-butilo y otros ésteres monoalquílicos del ácido itacónico; itaconato de monocicloheptilo, itaconato de monociclohexilo, itaconato de monocicloheptilo y otros ésteres monocicloalquílicos del ácido itacónico; itaconato de monometilcicloheptilo, itaconato de monometilciclohexilo y otros ésteres monoalquícicloalquílicos del ácido itacónico; etc.

35 El monómero que contiene un grupo carboxilo puede utilizarse como un único tipo solo o una pluralidad de tipos combinados. Entre estos, además, puesto que el efecto de la presente invención se vuelve más notable, un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es de preferencia, un éster monoalquílico de ácido maleico es más de preferencia y el maleato de mono-n-butilo es particularmente de preferencia. Ha de observarse que, como el número de átomos de carbono de los grupos alquilo del éster alquílico, de 2 a 8 es de preferencia.

40 El contenido de las unidades de monómero que contiene un grupo carboxilo es preferentemente del 0,1 al 20 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferentemente del 0,2 al 15 % en peso, mucho más preferentemente del 0,5 al 10 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero que contiene un grupo carboxilo es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de una disminución en la resistencia a la deformación permanente por compresión. Por otra parte, si es demasiado grande, la composición de caucho es susceptible de deteriorarse en su estabilidad a la vulcanización prematura o el caucho reticulado obtenido es susceptible de una disminución en la resistencia a la fatiga.

Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) que se utiliza en la presente invención preferentemente también contiene unidades de monómero de dieno conjugado de modo que el producto reticulado obtenido tenga elasticidad de caucho.

50 Como el 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 de 4 a 6 átomos de carbono son de preferencia, 1,3-butadieno e isopreno son más de preferencia y 1,3-butadieno es particularmente de preferencia. El monómero de dieno conjugado puede utilizarse como un único tipo solo o una pluralidad de tipos combinados.

55 El contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado (incluyendo las partes hidrogenadas) es preferentemente del 20 al 89,9 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferentemente del 30 al 89,8 % en peso, mucho más preferentemente del 30 al 74,5 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de una disminución en la elasticidad de caucho, mientras que por el contrario, si es demasiado grande, la estabilidad de la

resistencia al calor o la resistencia química puede verse afectada.

Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) que se utiliza en la presente invención puede contener, además de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado anteriormente mencionadas, unidades de monómero que contiene un grupo carboxilo y unidades de monómero de dieno conjugado, adicionalmente, unidades de monómero de éster de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado.

Como el monómero de éster de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado que forma las unidades de monómero de éster de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado pueden mencionarse acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo u otros ésteres de ácido (met)acrílico (abreviatura de "éster de ácido metacrílico y éster de ácido acrílico", igual a continuación) que tengan grupos alquilo con de 1 a 18 átomos de carbono; acrilato de metoximetilo, acrilato de etoxipropilo, acrilato de metoxibutilo, acrilato de etoxidodecilo, metacrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxibutilo, metacrilato de etoxipentilo u otros ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos alcoxilalquilo con de 2 a 12 átomos de carbono; acrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianoetilo, metacrilato de cianobutilo u otros ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos cianoalquilo con de 2 a 12 átomos de carbono; acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo u otros ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos hidroxialquilo con de 1 a 12 átomos de carbono; acrilato de trifluoroetilo, metacrilato de tetrafluoropropilo u otros ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos fluoroalquilo con de 1 a 12 átomos de carbono; etc., pero desde el punto de vista de la mejora de la resistencia al frío y la resistencia a la deformación permanente por compresión, son de preferencia ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos alquilo con de 1 a 18 átomos de carbono y ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos alcoxilalquilo con de 2 a 18 átomos de carbono, son más de preferencia ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos alquilo con de 1 a 10 átomos de carbono y ésteres de ácido (met)acrílico que tengan grupos alcoxilalquilo con de 2 a 10 átomos de carbono y son particularmente de preferencia el acrilato de n-butilo y el acrilato de metoxietilo. Estos pueden utilizarse como tipos únicos solos o una pluralidad de tipos combinados.

El contenido de las unidades de monómero de éster de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es preferentemente del 0 al 50 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferentemente del 0 al 45 % en peso, muy preferentemente del 10 al 45 % en peso.

Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) que se utiliza en la presente invención puede ser uno obtenido mediante la copolimerización junto con un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, un monómero que contiene un grupo carboxilo, un monómero de éster de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y un monómero de dieno conjugado, otros monómeros que puedan copolimerizarse con éstos. Como dichos otros monómeros pueden ilustrarse etileno, monómero de α -olefina, monómero de vinilo aromático, monómero de vinilo que contiene flúor, etc.

Como monómero de α -olefina, es de preferencia uno con de 3 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, pueden mencionarse, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.

Como el monómero de vinilo aromático pueden mencionarse, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, piridina de vinilo, etc.

Como el monómero de vinilo que contiene flúor pueden mencionarse, por ejemplo, fluoroetilvinil éter, fluoropropilvinil éter, o-trifluorometilestireno, pentafluorobenzoato de vinilo, difluoroetileno, tetrafluoroetileno, etc.

Los otros monómeros copolimerizables pueden utilizarse conjuntamente en una pluralidad de tipos. El contenido de las unidades de otros monómeros es preferentemente del 50 % en peso o menos con respecto a las unidades de monómero totales, más preferentemente del 30 % en peso o menos, mucho más preferentemente del 10 % en peso o menos.

El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) tiene un índice de yodo de 120 o menos, preferentemente de 60 o menos, más preferentemente de 40 o menos, particularmente preferentemente de 30 o menos. Si el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) tiene un índice de yodo demasiado alto, el producto reticulado obtenido es susceptible de una disminución en la resistencia al calor y la resistencia al ozono.

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

Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) tiene un contenido de los grupos carboxilo, es decir, el número de moles del grupo carboxilo por 100 g del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A), de preferentemente de 5×10^{-4} a 5×10^{-1} ephr, más preferentemente de 1×10^{-3} a 1×10^{-1} ephr, particularmente

preferentemente de 5×10^{-3} a 6×10^{-2} ephr. Si el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) tiene un contenido de grupos carboxilo demasiado pequeño, el producto reticulado obtenido es susceptible de una disminución en la resistencia mecánica, mientras que si es demasiado grande, puede disminuir en la resistencia al frío.

- 5 El procedimiento de producción del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) de la presente invención no está particularmente limitado, pero es de preferencia utilizar la polimerización en emulsión utilizando un agente emulsionante para copolimerizar los monómeros anteriores para preparar un látex de caucho de copolímero e hidrogenarlo. En el momento de la polimerización en emulsión pueden utilizarse un agente emulsionante, un iniciador de la polimerización, un ajustador del peso molecular u otro material de polimerización secundario
10 habitualmente utilizado.

El agente emulsionante no está particularmente limitado, pero pueden mencionarse, por ejemplo, polioxietilentalquil éter, polioxietilentalquilfenol éter, éster polioxietilentalquílico, éster polioxietilensorbitanoalquílico y otro agente emulsionante no iónico; una sal de ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico y otro ácido graso, sulfonato de dodecilbenceno de sodio y otro sulfonato de alquilbenceno, sal de éster sulfúrico de alcohol superior,
15 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 -insaturado, sulfoalquil ariléter y otro agente emulsionante copolimerizable; etc. La cantidad de uso del agente emulsionante es preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.

El iniciador de la polimerización no está particularmente limitado si es un iniciador de radicales, 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 isobutililo, 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, azobisisobutirato de metilo y otros azo compuestos; etc. El iniciador de la polimerización puede utilizarse solo o como dos o más tipos combinados. Como iniciador de polimerización, es de preferencia un peróxido inorgánico u orgánico. Cuando se utiliza el peróxido como iniciador de la polimerización, puede combinarse con hidrógeno sulfito de sodio, sulfato ferroso y otros agentes reductores para su uso como un iniciador de la polimerización basado en redox. La cantidad de uso del iniciador de la polimerización es preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes
20 en peso de los monómeros totales.

El ajustador del peso molecular no está 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 otros hidrocarburos halogenados; dímero de α -metilestireno; disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de dipentametilen tiuram, disulfuro de diisopropil xantógeno y otros compuestos que contienen azufre, etc. Estos pueden utilizarse solos o en dos o más tipos combinados. Entre estos, además, los mercaptanos son de preferencia y el t-dodecil mercaptano es más de preferencia. La cantidad de uso del ajustador del peso molecular es preferentemente de 0,1 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales.
35

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

- 40 En el momento de la polimerización en emulsión, además, de acuerdo con la necesidad, pueden utilizarse un estabilizador, dispersante, ajustador del pH, desoxidante, ajustador del tamaño de partícula y otros materiales de polimerización secundarios. En caso de uso de los mismos, los tipos y las cantidades de uso tampoco están particularmente limitados.

Adicionalmente, mediante la hidrogenación selectiva de los dobles enlaces de las unidades de monómero de dieno conjugado del copolímero obtenido, es posible producir un caucho de nitrilo que contenga grupos carboxilo (A). Ha de observarse que, el tipo y la cantidad del catalizador de hidrogenación que se utiliza para la hidrogenación, la temperatura de hidrogenación, etc. pueden determinarse basándose en procedimientos conocidos.
45

Agente de reticulación de poliamina (B)

- La composición de caucho reticulado de la presente invención contiene un agente de reticulación de poliamina (B). Mediante el uso de un agente de reticulación constituido por el agente de reticulación de poliamina (B), el caucho reticulado obtenido mejora en la resistencia a la deformación permanente por compresión.
50

El agente de reticulación de poliamina (B) que se utiliza en la presente invención no está particularmente limitado, a condición de que sea un compuesto que tenga dos o más grupos amino o un compuesto de una forma que tenga dos o más grupos amino en el momento de la reticulación, pero son de preferencia un compuesto de un hidrocarburo alifático o aromático, con su pluralidad de átomos de hidrógeno sustituidos por grupos amino o estructuras de hidrazida (estructuras expresadas por $-\text{CONHNH}_2$, donde CO indica un grupo carbonilo) y un compuesto de una forma que se convierte en ello en el momento de la reticulación. Como ejemplos específicos pueden mencionarse hexametildiamina, carbamato de hexametildiamina, dodecametildiamina,
55

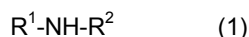
tetrametilenpentamina, aducto de hexametilendiamina-cinamaldehído, sal de dibenzoato de hexametilendiamina u otras aminas polivalentes alifáticas; 2,2-bis{4-(4-aminofenoxi)fenil}propano, 4,4'-metilendianilina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-metilénbis(o-cloroanilina) u otras aminas polivalentes aromáticas; isoftalato de dihidrazida, adipato de dihidrazida, sebacato de dihidrazida u otro compuesto que tenga dos o más estructuras de hidrazida; etc.

5 Entre estos, además, son de preferencia dodecametilendiamina y carbamato de hexametilendiamina, mientras que es particularmente de preferencia el carbamato de hexametilendiamina.

En la composición de caucho reticulable de la presente invención, la cantidad del agente de reticulación de poliamina (B) es preferentemente de 0,1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A), más preferentemente de 0,2 a 15 partes en peso, mucho más preferentemente de 10 0,5 a 10 partes en peso. Si la cantidad del agente de reticulación de poliamina (B) es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido es susceptible de deteriorarse en sus propiedades mecánicas y en la resistencia a la deformación permanente por compresión. Por otra parte, si es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido tiende a deteriorarse en su resistencia a la fatiga.

Acelerador de la reticulación básico (C)

15 La composición de caucho reticulable de la presente invención contiene el acelerador de la reticulación básico (C) que se expresa por la siguiente fórmula general (1).



(Donde en la fórmula general (1), R^1 y R^2 son, respectivamente, independientemente grupos alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes o grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes).

20 R^1 y R^2 son grupos alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes o grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes, pero preferentemente son grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes, son más preferentemente grupos cicloalquilo con de 5 a 8 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes. Además, R^1 y R^2 preferentemente no tienen sustituyentes.

Ha de observarse que, como ejemplos específicos de sustituyentes cuando R^1 y R^2 tienen sustituyentes, pueden mencionarse un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo alcocarbonilo, un grupo amino, un átomo de halógeno, etc.

30 Adicionalmente, el acelerador de la reticulación básico (C) es preferentemente uno que se expresa por la siguiente fórmula general (2) puesto que el efecto de la presente invención se hace mucho más notable.



(Donde en la fórmula general (2), R^3 y R^4 son, respectivamente independientemente, grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 8 átomos de carbono).

35 R^3 y R^4 son grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 8 átomos de carbono, pero preferentemente son grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 6 átomos de carbono, más preferentemente son grupos cicloalquilo que contienen 6 átomos de carbono. Adicionalmente, R^3 y R^4 preferentemente no tienen sustituyentes.

Ha de observarse que, como ejemplos específicos de sustituyentes cuando R^3 y R^4 tienen sustituyentes, pueden mencionarse un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo alcocarbonilo, un grupo amino, un átomo de halógeno, etc.

40 Como ejemplos específicos del acelerador de reticulación básico (C) pueden mencionarse dicitopentilamina, dicitohexilamina, dicitohexilamina u otra dicitohexilamina; N-metilciclopentilamina, N-butilciclopentilamina, N-heptilciclopentilamina, N-octilciclopentilamina, N-etilciclohexilamina, N-butilciclohexilamina, N-heptilciclohexilamina, N-octilciclohexilamina u otra amina secundaria con un grupo alquilo y un grupo cicloalquilo que se une a un átomo de nitrógeno; N-hidroximetilciclopentilamina, N-hidroxibutilciclohexilamina u otra amina secundaria con un grupo alquilo y un grupo cicloalquilo que tiene un grupo hidroxilo y un enlace a un átomo de nitrógeno; N-metoxietilciclopentilamina, N-etoxibutilciclohexilamina u otra amina secundaria con un grupo alquilo y un grupo cicloalquilo que tiene un grupo alcóxido y un enlace a un átomo de nitrógeno; N-metoxicarbonilbutilciclopentilamina, N-metoxicarbonilheptilciclohexilamina u otra amina secundaria con un grupo alquilo y un grupo cicloalquilo que tiene un grupo alcocarbonilo y un enlace a un átomo de nitrógeno; N-aminoheptilciclohexilamina u otra amina secundaria con un grupo alquilo y un grupo cicloalquilo que tiene un grupo amino y enlace a un átomo de nitrógeno; di(2-clorociclopentil)amina, di(3-clorociclopentil)amina u otra amina secundaria con un grupo cicloalquilo que tiene un átomo de halógeno y enlaces a un átomo de nitrógeno; etc., pero puesto que el efecto de la presente invención se vuelve mucho más notable, la dicitohexilamina es de preferencia, la dicitopentilamina y la dicitohexilamina son más de preferencia y la dicitohexilamina es particularmente de 55 preferencia.

En la composición de caucho reticulable de la presente invención, la cantidad del acelerador de la reticulación básico (C) es preferentemente de 0,1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A), más preferentemente de 0,5 a 10 partes en peso, mucho más preferentemente de 1 a 5 partes en peso. Si la cantidad del acelerador de la reticulación básico (C) está en el intervalo anterior, el efecto de la presente invención se vuelve mucho más notable.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable de la presente invención puede contener adicionalmente un acelerador de la reticulación básico que no sea el acelerador de la reticulación básico (C).

Como ejemplos específicos del acelerador de la reticulación básico distinto del acelerador de la reticulación básico (C) pueden mencionarse 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, 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-metil-fenilimidazolina, 1-metil-2-bencilimidazolina, 1-metil-2-etoxiidimidazolina, 1-metil-2-heptilimidazolina, 1-metil-2-undecilimidazolina, 1-metil-2-heptadecilimidazolina, 1-metil-2-etoximetilimidazolina, 1-etoximetil-2-metilimidazolina u otro acelerador de la reticulación básico que tenga una estructura de amidina cíclica; tetrametilguanidina, tetraetilguanidina, difenilguanidina, 1,3-di-*o*-tolilguanidina, *o*-tolilbiguanida u otro acelerador de la reticulación básico a base de guanidina; *n*-butilaldehído anilina, acetaldehído amoníaco u otro acelerador de la reticulación básico a base de aldehído amina; etc.

En la composición de caucho reticulable de la presente invención, la cantidad del acelerador de la reticulación básico distinto del acelerador de la reticulación básico (C) es preferentemente de 0 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A), más preferentemente de 0 a 5 partes en peso.

Alquilenglicol

La composición de caucho reticulable de la presente invención preferentemente contiene adicionalmente alquilenglicol puesto que el efecto de la presente invención se vuelve mucho más notable.

Adicionalmente, el alquilenglicol forma preferentemente una sal con el acelerador de la reticulación básico (C) mencionado. En este caso, de acuerdo con la necesidad, pueden utilizarse un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico. El alquilenglicol puede fabricarse en una forma que puede formar una sal con el acelerador de la reticulación básico (C) mencionado junto con un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico. En este caso, la forma de la sal no está particularmente limitada, pero, por ejemplo, pueden mencionarse (i) una forma por la que el alquilenglicol y el acelerador de la reticulación básico (C) mencionado forman una sal, (ii) una forma por la que el alquilenglicol y el acelerador de la reticulación básico (C) mencionado forman una sal y la sal se mezcla físicamente con un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico, (iii) una forma por la que el acelerador de la reticulación básico (C) y el ácido inorgánico y/o ácido orgánico forman una sal y la sal se mezcla físicamente con alquilenglicol, (iv) una forma por la que alquilenglicol, el acelerador de la reticulación básico (C) y un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico forman una sal de sistema de tres ingredientes, etc.

Como el alquilenglicol, son de preferencia etilenglicol, propilenglicol, 2,3-butanodiol u otro alquilenglicol que contenga de 2 a 6 átomos de carbono, es más de preferencia un alquilenglicol que contenga de 2 a 3 átomos de carbono y es particularmente de preferencia el etilenglicol.

Como ejemplos específicos del ácido inorgánico pueden mencionarse el ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yódico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido carbónico, ácido fosfórico, etc., mientras que como ejemplos específicos del ácido orgánico pueden mencionarse el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido adipico, etc.

En la composición de caucho reticulable de la presente invención, el contenido del alquilenglicol es preferentemente de 0 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A), más preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso, particularmente preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso.

Alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono

La composición de caucho reticulable de la presente invención preferentemente contiene adicionalmente un alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono puesto que el efecto de la presente invención se vuelve mucho más notable.

En este caso, el alquilenglicol mencionado anteriormente forma preferentemente una sal con el acelerador de la reticulación básico (C), de acuerdo con la necesidad, junto con un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico y se añade

al caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) en un estado de esta sal mezclada con alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono.

5 Como el alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono pueden mencionarse 1-pentanol, 1-heptanol, 1-decanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol u otro alcohol lineal que tenga un grupo hidroxilo en su extremo; 2-pentanol, 3-heptanol, 4-decanol, 6-tetradecanol, 5-hexadecanol, 7-octadecanol u otro alcohol lineal que
10 tenga un grupo hidroxilo en un átomo de carbono distinto de un átomo de carbono situado en el extremo; 2-hidroxi-4-etil-hexanol, 3-hidroxi-5-butyl-decanol u otro alcohol ramificado; etc., pero desde el punto de vista de la dispersabilidad del acelerador de la reticulación básico (C), es de preferencia un alcohol lineal que contenga de 5 a 20 átomos de carbono que tenga grupos hidroxilo en su extremo, es más de preferencia un alcohol lineal que
15 contenga de 10 a 20 de carbono átomos que tenga grupos hidroxilo en su extremo y son mucho más de preferencia 1-tetradecanol, 1-hexadecanol y 1-octadecanol.

En la composición de caucho reticulable de la presente invención, el contenido del alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono es preferentemente de 0 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del
20 caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A), más preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso, mucho más preferentemente de 0,2 a 2 partes en peso.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable de la presente invención puede tener mezclados en ella, además de los anteriores, otros agentes de preparación de compuestos que se utilizan por lo general en el campo del caucho, por ejemplo, negro de carbono o sílice u otra carga de refuerzo, calcio carbonato o arcilla u otro material
25 de carga no de refuerzo, un acelerador de la reticulación que no sea el acelerador de la reticulación básico, n adyuvante de la reticulación, un retardante de la reticulación, un agente antienviejamiento, un antioxidante, un fotoestabilizador, una amina primaria u otro preventivo de la vulcanización prematura, un agente de acoplamiento de silano, un plastificante, un adyuvante de procesamiento, un agente de deslizamiento, un pegamento, un lubricante, retardante de las llamas, un agente antifúngico, un agente antiestático, un pigmento, etc. Las cantidades de estos
30 agentes de preparación de compuestos no están particularmente limitadas a condición de que estén en el intervalo que no se aparta del objeto y los efectos de la presente invención. Pueden emplearse adecuadamente cantidades de acuerdo con los fines de inclusión.

La composición de caucho reticulable de la presente invención puede tener otro polímero distinto del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A) mencionado anteriormente mezclado en ella en un intervalo que no se
35 aparte del efecto de la presente invención. Como el otro polímero pueden mencionarse caucho acrílico, caucho de copolímero de etileno-ácido acrílico, caucho fluorado, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho natural, caucho de poliisopreno, etc. Cuando se mezcla en este otro polímero, la cantidad de la composición de caucho reticulable es preferentemente de 30 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que
40 contiene grupos carboxilo (A), más preferentemente de 20 partes en peso o menos, mucho más preferentemente de 10 partes en peso o menos.

Preparación de la composición de caucho reticulable

El procedimiento de preparación de la composición de caucho reticulable de la presente invención no está particularmente limitado, pero puede mencionarse el procedimiento de mezcla del caucho de nitrilo que contiene
45 grupos carboxilo (A), el agente de reticulación de poliamina (B) y acelerador de la reticulación básico (C). Ha de observarse que, en el presente documento, el acelerador de la reticulación básico (C) preferentemente forma una sal con el alquilenglicol mencionado anteriormente junto con, de acuerdo con la necesidad, un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico y se utiliza en un estado de esta sal mezclada con alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono.

El procedimiento de mezcla no está particularmente limitado, pero es de preferencia la mezcla en un sistema no acuoso (mezcla en seco).

Específicamente, cuando se mezclan el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A), el agente de reticulación de poliamina (B) y el acelerador de la reticulación básico (C), los ingredientes distintos del agente de reticulación de poliamina (B), el acelerador de la reticulación básico (C), el adyuvante de reticulación inestable al calor, etc. se
50 añaden y se amasan a, preferentemente, de 10 a 200 °C, más preferentemente de 20 a 170 °C, en un mezclador Bambury, un mezclador Brabender, un mezclador interno, una amasadora u otra máquina mezcladora, a continuación, se transfieren a un rodillo etc. donde se añaden el agente de reticulación de poliamina (B), el acelerador de la reticulación básico (C) y el adyuvante de la reticulación inestable al calor, etc. y preferentemente se amasan secundariamente en condiciones de 10 a 80 °C.

Ha de observarse que, cuando se amasan mediante una máquina mezcladora, pueden mezclarse simultáneamente
55 negro de carbono, sílice, un agente antienviejamiento o diversos otros agentes de preparación de compuestos u otro caucho.

La composición de caucho reticulable de la presente invención obtenida de este modo tiene una viscosidad Mooney del compuesto [ML₁₊₄, 100 °C] preferentemente de 10 a 200, más preferentemente de 15 a 180, mucho más

preferentemente de 20 a 150 y es excelente en su elaborabilidad.

Caucho reticulado

El caucho reticulado de la presente invención se obtiene por reticulación de la composición de caucho reticulado anteriormente mencionada de la presente invención.

5 El caucho reticulado de la presente invención puede producirse mediante el uso de la composición de caucho reticulado de la presente invención, conformándola mediante el uso de, por ejemplo, una máquina de moldeo correspondiente a la forma deseada, tal como un extrusor, una máquina de moldeo por inyección, un compresor, un rodillo, etc., calentándola para realizar una reacción de reticulación y fijando la forma como un producto reticulado. En la presente invención, es posible realizar la reticulación después de la conformación preliminar o realizar la
10 reticulación simultáneamente con la conformación. La temperatura de conformación es por lo general de 10 a 200 °C, preferentemente de 25 a 120 °C. La temperatura de reticulación es por lo general de 100 a 200 °C, preferentemente de 130 a 190 °C, mientras que el tiempo de reticulación es por lo general de 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 2 minutos a 5 horas.

15 Adicionalmente, dependiendo de la forma, el tamaño, etc., del caucho reticulado, a veces incluso aunque la superficie esté reticulada, el interior no estará suficientemente reticulado, por lo que el caucho puede calentarse adicionalmente para una reticulación secundaria.

Como procedimiento de calentamiento, pueden seleccionarse adecuadamente el calentamiento por presión, el calentamiento por vapor, el calentamiento en horno, el calentamiento por aire caliente y otros procedimientos generales que se utilizan para la reticulación del caucho.

20 El caucho reticulado de la presente invención obtenido de este modo es excelente en la resistencia a la deformación permanente por compresión, además de las propiedades inherentes al caucho de nitrilo que es excelente en la resistencia al aceite, las propiedades mecánicas, etc.

Por esta razón, el caucho reticulado de la presente invención puede utilizarse para juntas tóricas, guarniciones, diafragmas, juntas de estanqueidad de aceite, juntas de estanqueidad de ejes, juntas de estanqueidad de cojinetes,
25 juntas de estanqueidad de cabeza de pozo, juntas de estanqueidad de compresores de aire, juntas de estanqueidad para el sellado del freón o los hidrocarburos fluorados o el dióxido de carbono que se utilizan para los compresores de dispositivos de refrigeración para aires acondicionados o máquinas de refrigeración de sistemas de aire acondicionado, juntas de estanqueidad para el sellado del dióxido de carbono supercrítico o el dióxido de carbono subcrítico que se utiliza para los medios de lavado en el lavado de precisión, juntas de estanqueidad para los
30 dispositivos de rodillos (cojinetes de rodillos, unidades de cubo de automóviles, bombas de agua de automóviles, dispositivos de guía lineal y tornillos de bolas, etc.), válvulas y asientos de válvulas, BOP (dispositivos antiexplosión, del inglés *blow out preventers*), vejigas y otros diversos elementos de juntas de estanqueidad; juntas del colector de admisión que se fijan en las piezas conectadas de los colectores de admisión y las culatas, juntas de culata que se fijan en las piezas conectadas de los bloques de cilindros y las culatas, juntas de cubierta de balancines que se fijan
35 en las piezas conectadas de las cubiertas de balancines y las culatas, juntas del cárter de aceite que se fijan en las piezas conectadas de los cárteres de aceite y los bloques de cilindros o las cajas de transmisión, juntas de uso separador de célula de combustible que se fijan entre pares de carcasas que se montan a horcajadas sobre células unitarias provistas de electrodos positivos, placas de electrolitos y electrodos negativos, juntas de uso de cubierta superior de unidades de disco duro y otros diversos tipos de juntas; rodillos de uso en impresión, rodillos de uso en
40 la fabricación de hierro, rodillos de uso en la fabricación de papel, rodillos de uso industrial, rodillos de uso en equipos de oficina y otros diversos tipos de rodillos; correas planas (correas planas de núcleo de película, correas planas dentadas, correas planas laminadas, correas planas de un solo tipo, etc.), correas en V (correas en V envueltas, correas en V de borde bajo, etc.), correas acanaladas en V (correas acanaladas en V simples, correas acanaladas en V dobles, correa acanalada en V envuelta, correas acanaladas en V reforzadas con caucho, correas acanaladas en V dentadas, etc.), correas de uso CVT, correas de distribución, correas dentadas, correas transportadoras, correas inmersas en aceite y otros diversos tipos de correas; mangueras de combustible, mangueras de aire del 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 ascendentes, conductos de flujo y otros diversos tipos de mangueras; fuelles CVJ, fuelles del eje de transmisión, fuelles de la junta homocinética, fuelles de la cremallera y el piñón y otros diversos tipos de fuelles; materiales amortiguadores, amortiguadores dinámicos, acoplamientos de caucho, muelles neumáticos, amortiguadores de choque y otras piezas de caucho de elementos de atenuación; cubiertas contra el polvo, elementos del interior del automóvil, neumáticos, cables cubiertos, suelas de zapatos, escudos contra ondas electromagnéticas, aglutinantes para placas flexibles
55 circuitos impresos u otros aglutinantes, separadores de células de combustible y también otras aplicaciones amplias en el campo de los cosméticos y los productos farmacéuticos, campos en contacto con alimentos, el campo de la electrónica, etc.

Entre éstos, además, el caucho reticulado de la presente invención puede utilizarse convenientemente para elementos de juntas de estanqueidad, juntas, correas o mangueras y puede utilizarse particularmente

convenientemente para elementos de juntas de estanqueidad.

Ejemplos

5 A continuación, se proporcionarán ejemplos y ejemplos comparativos para explicar específicamente la presente invención. A continuación, a menos que se indique lo contrario, las "partes" se basan en el peso. Ha de observarse que los ensayos y evaluaciones se realizaron como se indica a continuación.

Índice de yodo

El caucho de nitrilo se midió mediante índice de yodo de acuerdo con JIS K 6235.

Contenido de grupos carboxilo

10 A 2 mm cuadrados de caucho de nitrilo de 0,2 g, se le añadieron 100 ml de 2-butanona y se agitaron durante 16 horas, después se añadieron 20 ml de etanol y 10 ml de agua y, mientras se agitaba, se utilizó una solución 0,02 N en etanol acuoso de hidróxido de potasio para la valoración a temperatura ambiente mediante Timolftaleína como indicador para encontrar de este modo el número de moles de los grupos carboxilo para 100 g del caucho de nitrilo (unidades: ephr).

Composición del caucho de nitrilo

15 Las relaciones de contenido de las unidades de monómero que forman el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo después de la hidrogenación se midieron mediante el procedimiento siguiente.

20 Es decir, la relación de contenido de las unidades de maleato de mono-n-butilo se calculó utilizando el procedimiento de medición del "contenido de grupos carboxilo" anterior con el fin de encontrar el número de moles del grupo carboxilo con respecto a 100 g del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo después de la hidrogenación y convertir el número de moles que se encontraron en la cantidad de unidades de maleato de mono-n-butilo.

La relación del contenido de unidades de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenados) se calculó midiendo el índice de yodo del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo antes de la reacción de hidrogenación mediante el procedimiento anterior.

25 La relación de contenido de unidades de acrilonitrilo se calculó midiendo el contenido de nitrógeno en el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo después de la hidrogenación mediante el procedimiento de Kjeldahl de acuerdo con JIS K6383.

Las relaciones de contenido de unidades de acrilato de n-butilo y unidades de acrilato de metoxietilo se encontraron mediante el cálculo a partir de las relaciones encontradas de contenido de unidades de maleato de mono-n-butilo, unidades de 1,3-butadieno y unidades de acrilonitrilo.

30 Viscosidad de Mooney (Mooney de polímero)

El caucho de nitrilo se midió para determinar la viscosidad Mooney (Mooney de polímero) de acuerdo con JIS K6300 (unidades: [ML₁₊₄, 100 °C]).

Propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión de tracción, alargamiento y dureza)

35 Utilizando un molde de 15 cm verticales, 15 cm horizontales, 0,2 cm de profundidad, la composición de caucho reticulado se prensó mediante una presión de prensado de 10 MPa mientras se calentaba a 170 °C durante 20 minutos para la conformación por prensado para obtener un producto reticulado en forma de lámina. A continuación, el producto reticulado obtenido se transfirió a un horno de tipo engranaje donde se reticuló secundariamente a 170 °C durante 4 horas. El caucho reticulado en forma de lámina obtenido se punzonó en formas de pesa de tipo N.º 3 para preparar piezas de ensayo. Adicionalmente, las piezas de ensayo obtenidos se utilizaron de acuerdo con JIS K6251 para medir la resistencia a la tracción, la tensión de tracción del 100 % y el alargamiento para el caucho reticulado y, adicionalmente de acuerdo con JIS K6253, utilizando un aparato de ensayo de dureza durómetro (de tipo A) para medir la dureza para el caucho reticulado.

40

Deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco)

45 Utilizando un molde de un diámetro interior de 29 mm y una profundidad de 12,5 mm, la composición de caucho reticulado se reticuló a una temperatura de 170 °C a una presión de prensado de 10 MPa durante 20 minutos para obtener caucho reticulado columnar. A continuación, el caucho reticulado obtenido se calentó en un horno de tipo engranaje adicionalmente en condiciones de 150 °C durante 20 horas para provocar la reticulación secundaria y de ese modo obtener una pieza de ensayo columnar. Adicionalmente, la pieza de ensayo obtenida se utilizó y se dejó reposar en un ambiente de 150 °C durante 72 horas en un estado de la pieza de ensayo comprimida al 25 % de acuerdo con JIS K6262, después se midió la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco). Cuanto más pequeño es este valor, mejor es la resistencia a la deformación permanente por

50

compresión.

Deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de junta tórica)

Utilizando un molde de un diámetro interior de 30 mm y un diámetro del anillo de 3 mm, la composición de caucho reticulable se reticuló a 170 °C durante 20 minutos a una presión de prensado de 5 MPa y se reticuló secundariamente a 150 °C durante 20 horas para obtener una pieza de ensayo de junta tórica. Adicionalmente, la pieza de ensayo en forma de junta tórica obtenida se utilizó para medir la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de junta tórica) de acuerdo con JIS K6262 en condiciones mantenidas a 150 °C durante 72 horas en el estado con la distancia entre dos placas planas que emparedan la pieza de ensayo en forma de junta tórica comprimida al 25 % en la dirección del espesor del anillo. Cuanto más pequeño es este valor, mejor es la resistencia a la deformación permanente por compresión.

Ejemplo de Producción 1 (Producción de caucho de nitrilo contiene grupos carboxilo (a1))

A un reactor, se le cargaron sucesivamente 220 partes de agua sometida a intercambio iónico, 5 partes de solución acuosa de sulfonato de dodecibenceno de sodio a una concentración del 10 %, 37 partes de acrilonitrilo, 4 partes de maleato de mono n-butilo y 0,75 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó por nitrógeno tres veces, después, se cargaron 57 partes de 1,3-butadieno. Adicionalmente, el reactor se mantuvo a 10 °C, después, se cargaron 0,06 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización). Mientras se agitaba, se continuó la reacción de polimerización. En los puntos temporales cuando la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 40 % y el 60 %, se añadió 1 parte de maleato de mono-n-butilo respectivamente. Cuando la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 85 %, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización. A continuación, los monómeros residuales se retiraron a una temperatura del agua de 60 °C para obtener un látex de caucho de nitrilo (X1) (concentración de contenido en sólidos: 30 % en peso).

Adicionalmente, el látex de caucho de nitrilo (X1) obtenido anteriormente y un catalizador de paladio (solución de mezcla de solución de acetato de paladio al 1 % en peso en acetona y un peso igual de agua sometida a intercambio iónico) se añadieron al autoclave para proporcionar un contenido en paladio de 1000 ppm con respecto al peso seco del caucho que estaba contenido en el látex del caucho de nitrilo (X1) y se realizó una reacción de hidrogenación mediante una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas para obtener un látex del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1).

Al látex de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) obtenido, se le añadieron dos volúmenes de metanol para coagularlo, después el resultado se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1). El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) obtenido tenía un contenido de grupos carboxilo de 0,030 ephr, un índice de yodo de 9 y una viscosidad Mooney de polímero [ML₁₊₄, 100 °C] de 44. Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) obtenido comprendía un 35,7 % en peso de unidades de acrilonitrilo, un 58,6 % en peso de unidades de butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas) y un 5,7 % en peso de unidades de maleato de mono-n-butilo.

Ejemplo de producción 2 (Producción de caucho de nitrilo contiene grupos carboxilo (a2))

A un reactor, se le cargaron sucesivamente 220 partes de agua sometida a intercambio iónico, 5 partes de solución acuosa de sulfonato de dodecibenceno de sodio a una concentración del 10 %, 17,2 partes de acrilonitrilo, 3,3 partes de maleato de mono n-butilo, 35,2 partes de acrilato de n-butilo y 0,53 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó por nitrógeno tres veces, después, se cargaron 26,2 partes de 1,3-butadieno. Adicionalmente, el reactor se mantuvo a 10 °C, después, se cargaron 0,06 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización). Mientras se agitaba, se continuó la reacción de polimerización. En el punto temporal en el que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 40 %, se añadieron 0,85 partes de maleato de mono-n-butilo, 1,6 partes de acrilonitrilo y 6,6 partes de 1,3-butadieno, a continuación, en el punto temporal en el que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 70 %, se añadieron 0,85 partes de maleato de mono-n-butilo, 1,6 partes de acrilonitrilo, 6,6 partes de 1,3-butadieno, 0,15 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular) y 0,03 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización) y, cuando la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 85 %, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización. A continuación, los monómeros residuales se retiraron a una temperatura del agua de 60 °C para obtener un látex de caucho de nitrilo (X2) (concentración de contenido en sólidos: 30 % en peso).

Adicionalmente, el látex de caucho de nitrilo (X2) obtenido anteriormente y un catalizador de paladio (solución de mezcla de solución de acetato de paladio al 1 % en peso en acetona y un peso igual de agua sometida a intercambio iónico) se añadieron al autoclave para proporcionar un contenido en paladio de 1000 ppm con respecto al peso seco del caucho que estaba contenido en el látex del caucho de nitrilo (X2) y se realizó una reacción de hidrogenación mediante una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas para

obtener un látex del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2).

Al látex de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2) obtenido, se le añadieron dos volúmenes de metanol para coagularlo, después el resultado se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2). El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2) obtenido tenía un contenido de grupos carboxilo de 0,024 ephr, un índice de yodo de 10 y una viscosidad Mooney de polímero [ML₁₊₄, 100 °C] de 35. Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2) obtenido comprendía un 21 % en peso de unidades de acrilonitrilo, un 43,3 % en peso de unidades de butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas), un 5,7 % en peso de unidades de maleato de mono-n-butilo y un 30 % en peso de unidades de acrilato de n-butilo.

10 **Ejemplo de producción 3 (Producción de caucho de nitrilo contiene grupos carboxilo (a3))**

A un reactor, se le cargaron sucesivamente 180 partes de agua sometida a intercambio iónico, 25 partes de solución acuosa de sulfonato de dodecilbenceno de sodio a una concentración del 10 %, 23 partes de acrilonitrilo, 6,5 partes de maleato de mono n-butilo, 30,5 partes de acrilato de metoxietilo y 0,65 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó por nitrógeno tres veces, después, se cargaron 40 partes de 1,3-butadieno. Adicionalmente, el reactor se mantuvo a 10 °C, después, se cargaron 0,06 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización). Mientras se agitaba, se continuó la reacción de polimerización. En el punto temporal cuando la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 83 %, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización. A continuación, los monómeros residuales se retiraron a una temperatura del agua de 60 °C para obtener un látex de caucho de nitrilo (X3) (concentración de contenido en sólidos: 30 % en peso).

Adicionalmente, el látex de caucho de nitrilo (X3) obtenido anteriormente y un catalizador de paladio (solución de mezcla de solución de acetato de paladio al 1 % en peso en acetona y un peso igual de agua sometida a intercambio iónico) se añadieron al autoclave para proporcionar un contenido en paladio de 1000 ppm con respecto al peso seco del caucho que estaba contenido en el látex del caucho de nitrilo (X3) y se realizó una reacción de hidrogenación mediante una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas para obtener un látex del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a3).

Al látex de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a3) obtenido, se le añadieron dos volúmenes de metanol para coagularlo, después el resultado se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a3). El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a3) obtenido tenía un contenido de grupos carboxilo de 0,034 ephr, un índice de yodo de 9 y una viscosidad Mooney de polímero [ML₁₊₄, 100 °C] de 41. Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a3) obtenido comprendía un 24 % en peso de unidades de acrilonitrilo, un 46,6 % en peso de unidades de butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas), un 6,5 % en peso de unidades de maleato de mono-n-butilo y un 22,9 % en peso de unidades de acrilato de metoxi etilo.

35 **Ejemplo de producción 4 (Producción de caucho de nitrilo contiene grupos carboxilo (a4))**

A un reactor, se le cargaron sucesivamente 220 partes de agua sometida a intercambio iónico, 5 partes de solución acuosa de sulfonato de dodecilbenceno de sodio a una concentración del 10 %, 50 partes de acrilonitrilo, 6 partes de maleato de mono n-butilo y 1,05 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó por nitrógeno tres veces, después, se cargaron 26 partes de 1,3-butadieno. Adicionalmente, el reactor se mantuvo a 10 °C, después, se cargaron 0,06 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización). Mientras se agitaba, se continuó la reacción de polimerización. En el punto temporal cuando la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 60 %, se añadieron 18 partes de 1,3-butadieno. En el punto temporal cuando la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 85 %, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización. A continuación, los monómeros residuales se retiraron a una temperatura del agua de 60 °C para obtener un látex de caucho de nitrilo (X4) (concentración de contenido en sólidos: 30 % en peso).

Adicionalmente, el látex de caucho de nitrilo (X4) obtenido anteriormente y un catalizador de paladio (solución de mezcla de solución de acetato de paladio al 1 % en peso en acetona y un peso igual de agua sometida a intercambio iónico) se añadieron al autoclave para proporcionar un contenido en paladio de 1000 ppm con respecto al peso seco del caucho que estaba contenido en el látex del caucho de nitrilo (X4) y se realizó una reacción de hidrogenación mediante una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas para obtener un látex del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4).

Al látex de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4) obtenido, se le añadieron dos volúmenes de metanol para coagularlo, después el resultado se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4). El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4) obtenido tenía un contenido de grupos carboxilo de 0,025 ephr, un índice de yodo de 9 y una viscosidad Mooney de polímero [ML₁₊₄, 100 °C] de 38. Adicionalmente, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4) obtenido comprendía un 44,4 % en peso de unidades de acrilonitrilo, un 49,5 % en peso de unidades de butadieno (incluyendo las partes

hidrogenadas) y un 6,1 % en peso de unidades de maleato de mono-n-butilo.

Ejemplo 1

Se utilizó un mezclador Bambury para añadir y amasar el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) que se obtuvo en el Ejemplo de Producción 1, 100 partes, 40 partes de negro de carbono FEF (nombre del producto "Seast SO", fabricado por Tokai Carbon), 5,3 partes de éster del ácido trimelítico (nombre del producto "Adekasizer C-8", fabricado por Adeka, plastificante), 1,6 partes de 4,4-di-(α,α -dimetilbencil)difenilamina (nombre del producto "Nocrac CD", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, agente antienviejecimiento), 1 parte de ácido esteárico (agente de deslizamiento) y 1 parte de éster del polioxi-etileno alquil éter del ácido fosfórico (nombre del producto "Phosphanol RL210", fabricado por Toho Chemical Industry, adyuvante de procesamiento) a 50 °C durante 5 minutos. A continuación, la mezcla obtenida se transfirió a los rodillos a una temperatura de 40 °C y se amasó con 4 partes de una mezcla de una sal de dicitohexilamina de etilenglicol y alcohol de cadena larga (nombre del producto "Nocmaster EGS", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industry, sal de dicitohexilamina de etilenglicol al 80 % y alcohol de cadena larga al 20 % (1-tetradecanol, 1-hexadecanol y 1-octadecanol), acelerador de la reticulación básico) y 2,4 partes de carbamato de hexametildiamina (nombre de producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación de poliamina) para obtener una composición de caucho reticulable.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable obtenida se utilizó para medir las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión de tracción, alargamiento, dureza) y la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco y la deformación permanente por compresión de junta tórica). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo 2

Excepto por la utilización de, en lugar del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) que se obtuvo en el Ejemplo de Producción 1, 100 partes, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2) que se obtuvo en el Ejemplo de Producción 2, 100 partes, y el cambio de la cantidad de carbamato de hexametildiamina (nombre de producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación de poliamina) de 2,4 partes a 1,9 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener la composición de caucho reticulable.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable obtenida se utilizó para medir las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión de tracción, alargamiento, dureza) y la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco y la deformación permanente por compresión de junta tórica). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30 Ejemplo 3

Excepto por la utilización de, en lugar del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) que se obtuvo en el Ejemplo de Producción 1, 100 partes, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a3) que se obtuvo en el Ejemplo de Producción 3, 100 partes, y el cambio de la cantidad de carbamato de hexametildiamina (nombre de producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación de poliamina) de 2,4 partes a 2,7 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener la composición de caucho reticulable.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable obtenida se utilizó para medir las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión de tracción, alargamiento, dureza) y la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco y la deformación permanente por compresión de junta tórica). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

40 Ejemplo 4

Excepto por la utilización de, en lugar del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) que se obtuvo en el Ejemplo de Producción 1, 100 partes, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4), que se obtuvo en el Ejemplo de Producción 4, 100 partes, y el cambio de la cantidad de carbamato de hexametildiamina (nombre de producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer, agente de reticulación de poliamina) de 2,4 partes a 2,0 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener la composición de caucho reticulable.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable obtenida se utilizó para medir las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión de tracción, alargamiento, dureza) y la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco y la deformación permanente por compresión de junta tórica). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50 Ejemplo comparativo 1

Excepto por la utilización de, en lugar de 4 partes de una mezcla de una mezcla de una sal de dicitohexilamina de etilenglicol y alcohol de cadena larga (nombre de producto "Nocmaster EGS", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industry, sal de dicitohexilamina de etilenglicol al 80 % y alcohol de cadena larga al 20 % (1-tetradecanol, 1-hexadecanol y 1-octadecanol), acelerador de la reticulación básico), 4 partes de DBU (nombre de producto

"Rhenogran XLA-60 (GE2014)", fabricado por RheinChemie, compuesto de un 60 % de DBU (incluyendo las partes que forman dialquildifosfato de cinc) y un 40 % de un polímero acrílico ácido y dispersante, acelerador de la reticulación básico), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener la composición de caucho reticulable.

- 5 Adicionalmente, la composición de caucho reticulable obtenida se utilizó para medir las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión de tracción, alargamiento, dureza) y la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco y la deformación permanente por compresión de junta tórica). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

- 10 Excepto por la utilización de, en lugar de 4 partes de una mezcla de una mezcla de una sal de dicitohexilamina de etilenglicol y alcohol de cadena larga (nombre de producto "Nocmaster EGS", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industry, sal de dicitohexilamina de etilenglicol al 80 % y alcohol de cadena larga al 20 % (1-tetradecanol, 1-hexadecanol y 1-octadecanol), acelerador de la reticulación básico), 2 partes de 1,3-di-o-tolilguanidina (nombre de producto "Noccelar DT", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industry, acelerador de la reticulación básico), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener la composición de caucho reticulable.

Adicionalmente, la composición de caucho reticulable obtenida se utilizó para medir las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión de tracción, alargamiento, dureza) y la deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco y la deformación permanente por compresión de junta tórica). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20

Tabla 1

		Ejemplo				Ejemplo Comparativo	
		1	2	3	4	1	2
Composición de composición de caucho reticulable							
Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1)	(partes)	100	-	-	-	100	100
Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2)	(partes)	-	100	-	-	-	-
Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (A3)	(partes)	-	-	100	-	-	-
Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4)	(partes)	-	-	-	100	-	-
Negro de carbono FEF (Seast SO)	(partes)	40	40	40	40	40	40
Plastificante (AdekasizerC-8)	(partes)	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Agente antienviejecimiento (Nocrac CD)	(partes)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Ácido esteárico	(partes)	1	1	1	1	1	1
Éster del polioxi-etilen alquil éter del ácido fosfórico	(partes)	1	1	1	1	1	1
Agente de reticulación de poliamina (DIAK#1)	(partes)	2,4	1,9	2,7	2,0	2,4	2,4
Sal de dicitohexilamina de etilenglicol al 80 % y alcohol de cadena larga al 20 % (Nocmaster EGS)	(partes)	4,0	4,0	4,0	4,0	-	-
DBU (Rhenogran XLAA-60 (GE2014))	(partes)	-	-	-	-	4,0	-
1,3-di-o-tolilguanidina (Noccelar DT)	(partes)	-	-	-	-	-	2,0
Evaluación del caucho reticulado							
Resistencia a la tracción	(MPa)	28,0	27,5	28,2	28,1	22,1	24,3
Alargamiento	(%)	320	320	320	320	260	280
Tensión de tracción del 100 %	(MPa)	5,7	5,8	5,9	5,8	5,8	5,4
Dureza	(Duro-A)	71	69	70	73	72	71
Deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de disco)	(%)	4,6	5,2	3,9	4,8	20,2	28,0
Deformación permanente por compresión (deformación permanente por compresión de junta tórica)	(%)	7,8	8,9	6,9	7,6	34,7	42,2

(continuación)

<p>(Nota 1) Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a1) es copolímero de acrilonitrilo-butadieno-maleato de mono-n-butilo</p> <p>(Nota 2) Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a2) es copolímero de acrilonitrilo-butadieno-acrilato de n-butilo-maleato de mono-n-butilo</p> <p>(Nota 3) Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a3) es copolímero de acrilonitrilo-butadieno-acrilato de metoxietilo-maleato de mono-n-butilo</p> <p>(Nota 4) Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a4) es copolímero de acrilonitrilo-butadieno-maleato de mono n-butilo</p>
--

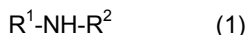
5 A partir de la Tabla 1, los cauchos reticulados, que se obtuvieron mediante la utilización de las composiciones de caucho reticulable que comprenden los cauchos de nitrilo que contienen grupos carboxilo (a1), (a2), (a3) y (a4) en los que se mezclaron un agente de reticulación de poliamina y el acelerador de la reticulación básico (C) que tiene la estructura específica prescrita en la presente invención, eran extremadamente excelentes en la resistencia a la deformación permanente por compresión (Ejemplos 1 a 4).

10 Por otra parte, cuando se utilizó, en lugar del acelerador de la reticulación básico (C) que tiene la estructura específica prescrita en la presente solicitud, DBU (1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7) como el acelerador de la reticulación básico, la resistencia a la deformación permanente por compresión fue inferior (Ejemplo Comparativo 1).

Además, cuando se utilizó, en lugar del acelerador de la reticulación básico (C) que tiene la estructura específica prescrita en la presente solicitud, 1,3-di-o-tolilguanidina como el acelerador de la reticulación básico también, la resistencia a la deformación permanente por compresión fue inferior (Ejemplo Comparativo 2).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de caucho reticulable que contiene un caucho (A) de nitrilo que contiene grupos carboxilo con un índice de yodo de 120 o menor, un agente de reticulación de poliamina (B) y un acelerador de la reticulación básico (C) que se expresa por la siguiente fórmula general (1), en la que el índice de yodo se determina de acuerdo con JIS K6235.



(en la que en la fórmula general (1), R^1 y R^2 son, respectiva e independientemente, grupos alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono que puede tener sustituyentes o grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 12 átomos de carbono que pueden tener sustituyentes).

- 10 2. La composición de caucho reticulable de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el acelerador de la reticulación básico (C) se expresa por la siguiente fórmula general (2).



(en la que en la fórmula general (2), R^3 y R^4 son, respectiva e independientemente, grupos cicloalquilo que contienen de 5 a 8 átomos de carbono).

- 15 3. La composición de caucho reticulable de acuerdo con la reivindicación 2 en la que el acelerador de la reticulación básico (C) es dicitopentilamina o dicitohexilamina.

4. La composición de caucho reticulable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene adicionalmente un alquilenglicol.

- 20 5. La composición de caucho reticulable de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el acelerador de la reticulación básico (C) forma una sal con el alquilenglicol.

6. La composición de caucho reticulable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene adicionalmente un alcohol alquílico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono.

7. Un caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho reticulable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

- 25 8. El caucho reticulado de acuerdo con la reivindicación 7 que es un elemento de junta de estanqueidad.