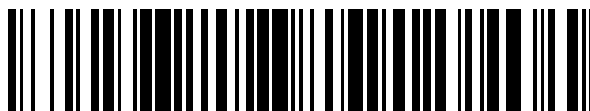


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 041**

51 Int. Cl.:

C08L 71/03 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 5/43 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/JP2014/076699**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15056593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14853378 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3029109**

54 Título: **Composición de reticulación que presenta excelente estabilidad de almacenamiento**

30 Prioridad:

15.10.2013 JP 2013214894
31.10.2013 JP 2013227007

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2018

73 Titular/es:

OSAKA SODA CO., LTD. (100.0%)
12-18, Awaza 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi
Osaka 550-0011, JP

72 Inventor/es:

IMAOKA, TSUYOSHI;
FUNAYAMA, TOSHIYUKI;
ASHIDA, YOSHINORI y
OZAKI, TARO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 660 041 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 reticulación que presenta excelente estabilidad de almacenamiento

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de reticulación que presenta excelente estabilidad de almacenamiento y que contiene un polímero basado en epiclorhidrina, a un cuerpo de reticulación obtenido por la reticulación de la composición de reticulación, y a una manguera de automóvil obtenida que usa el cuerpo de reticulación.

Técnica anterior

En general, los polímeros que contienen halógenos, tales como un polímero basado epiclorhidrina, se usan ampliamente como materiales excelentes en varias propiedades físicas en el estado de estar reticulados. En particular, un polímero basado epiclorhidrina utiliza la resistencia al calor, la resistencia al aceite y la resistencia al ozono del mismo, y otros que se utilizan como material de mangueras para combustible, mangueras para aire y tubos para automóviles.

Como agente de reticulación para polímeros basados epiclorhidrina, por ejemplo, se usa lo siguiente: un agente de reticulación de tipo quinoxalina, un agente de reticulación de tipo triazina, un agente de reticulación de tipo tiourea, un agente de reticulación de tipo tiadiazol, un agente de reticulación de tipo polisulfuro de tiurama, agente de reticulación de tipo bisfenol, agente de reticulación de tipo poliamina o agente de reticulación de tipo polisulfuro de morfolina, o un peróxido orgánico o azufre.

Una composición de reticulación que contiene un polímero basado epiclorhidrina que comprende un agente de reticulación de tipo triazina, aparte de los agentes de reticulación anteriormente mencionados, se muestra en los documentos US 2006/0216518 A1, US 2011/0160344 A1 o JP-H03-210331 A pero no se controla fácilmente en cuanto a velocidad de reticulación o estabilidad de almacenamiento incluso cuando se utilizan varios retardadores.

Por lo tanto, también en la composición de reticulación que contiene un polímero basado en epiclorhidrina que comprende un agente de reticulación de tipo triazina, se desea que un cuerpo reticulado obtenido a partir de esta composición mantenga las propiedades físicas de estado ordinario previstas para un material polimérico basado en epiclorhidrina, y que simultáneamente tenga una composición de mezcla excelente en cuanto a estabilidad de almacenamiento (véase Documento de Patente 1).

Documento de la técnica anterior**DOCUMENTO DE PATENTE**

Documento de Patente 1: JP-A-2000-63685

Una composición para un caucho vulcanizado del documento JP 2006-176763 A contiene (a) un caucho basado en epihalohidrina, (b) un jabón metálico, (c) un aceptador de ácido, (d) un agente vulcanizante, (e) un ácido graso y (f) un alcohol.

De acuerdo con el documento JP 2005-097414 A, una composición de caucho para vulcanización comprende un caucho de epihalohidrina (a), un sílice de proceso húmedo (b), un receptor de ácido sin plomo (c), un endurecedor (d), y un alcohol polihídrico (e).

Sumario de la invención**PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION**

La presente invención proporciona una composición de reticulación que es una composición polimérica basada en epiclorhidrina que comprende un agente de reticulación de tipo triazina como agente de reticulación, un cuerpo reticulado obtenido a partir de esta composición que mantiene las propiedades físicas de estado ordinario, a excepción del material polimérico basado en epiclorhidrina y que tiene simultáneamente buena estabilidad de almacenamiento.

MEDIOS PARA SOLUCIONAR LOS PROBLEMAS

La invención se define en las reivindicaciones.

Efecto de la invención

La composición de reticulación de la presente invención es una composición que contiene un polímero basado en

epiclorhidrina que comprende un agente de reticulación de tipo triazina tiene buena estabilidad de almacenamiento y una excelente trabajabilidad. Un cuerpo reticulado obtenido a partir de esta composición es excelente en cuanto a las propiedades físicas de estado ordinario.

5 Mejor modo de llevar a cabo la invención

En lo sucesivo en este documento, se describirá detalladamente la presente invención. La composición de reticulación de la invención contiene un polímero basado en epiclorhidrina (a), un agente de reticulación de tipo triazina (b), y carbonato de magnesio (c). La composición contiene además un alcohol polihídrico (d), un retardador de la reticulación (e). El alcohol polihídrico (d) es, en particular, preferentemente, un compuesto de tipo pentaeritritol.

Ejemplos del polímero basado en epiclorhidrina (a) contenido en la composición de reticulación de la presente invención puede contener un homopolímero de epiclorhidrina, un copolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno, un copolímero de epiclorhidrina-óxido de propileno, un terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-alil glicidil éter, y un polímero cuaternario de epiclorhidrina-óxido de etileno-óxido de propileno-alil glicidil éter. Son preferidos los homopolímeros de epiclorhidrina, el copolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno, y el terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-alil glicidil éter. Son más preferidos el copolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno y el terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-alil glicidil éter. El peso molecular del homopolímero o estos copolímeros no está particularmente limitado. El peso molecular es preferentemente el siguiente cuando se representa como la viscosidad de Mooney del mismo: $ML_{1+4}(100\text{ }^{\circ}\text{C}) = \text{aproximadamente } 30 \text{ a } 150$.

En el caso del copolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno, la relación de copolimerización entre ellos es la siguiente: la relación de unidades estructurales que se originan a partir de epiclorhidrina es preferentemente del 5 % en moles al 95 % en moles, más preferentemente del 10 % en moles al 75 % en moles, en particular, preferentemente del 10 % en moles al 65 % en moles. La relación de unidades estructurales que se originan de óxido de etileno es preferentemente del 5 % en moles al 95 % en moles, más preferentemente del 25 % en moles al 90 % en moles, en particular, preferentemente del 35 % en moles al 90 % en moles.

En el caso del terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-alil glicidil éter, la relación de terpolimerización entre ellos es, por ejemplo, la siguiente: la relación de unidades estructurales que se originan a partir de epiclorhidrina es preferentemente del 4 % en moles al 94 % en moles, más preferentemente del 9 % en moles al 74 % en moles, en particular, preferentemente del 9 % en moles al 64 % en moles. La relación de unidades estructurales que se originan de óxido de etileno es preferentemente del 5 % en moles al 95 % en moles, más preferentemente del 25 % en moles al 90 % en moles, en particular, preferentemente del 35 % en moles al 90 % en moles. La relación de unidades estructurales que se originan de alil glicidil éter es preferentemente del 1 % en moles al 10 % en moles, más preferentemente del 1 % en moles al 8 % en moles, en particular, preferentemente del 1 % en moles al 7 % en moles.

La composición del copolímero o terpolímero de cada copolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno y el terpolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno-alil glicidil éter se logra a través del contenido en cloro en la misma y del valor de yodo de la misma.

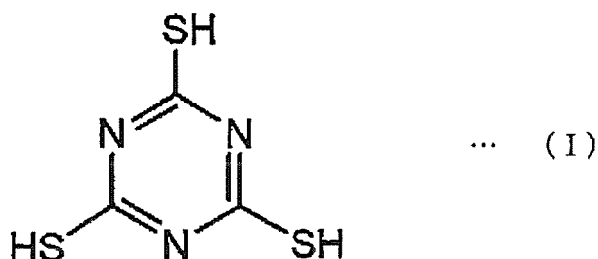
El contenido en cloro se mide por titulación potenciométrica de acuerdo con un método descrito en el documento JIS K7229. Del contenido en cloro resultante, se calcula la fracción molar de las unidades estructurales basadas en epiclorhidrina. El valor de yodo se mide por un método de acuerdo con el documento JIS K6235. Del valor de yodo resultante, se calcula la fracción molar de las unidades estructurales basadas en alil glicidil éter.

Se calcula la fracción molar de las unidades estructurales basadas en óxido de etileno de aquella de las unidades estructurales basadas en epiclorhidrina y de aquella de las unidades estructurales basadas en alil glicidil éter.

Ejemplos del agente de reticulación de tipo triazina (b) contenido en la presente invención pueden incluir

2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina,
2-metoxi-4,6-dimercaptotriazina,
2-hexilamino-4,6-dimercaptotriazina,
2-dietilamino-4,6-dimercaptotriazina,
2-ciclohexilamino-4,6-dimercaptotriazina,
2-dibutilamino-4,6-dimercaptotriazina,
2-anilino-4,6-dimercaptotriazina, y
2-fenilamino-4,6-dimercaptotriazina. Aparte de estos ejemplos, se prefiere 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, que se representa por la fórmula general (I).

[Fórmula 1]



El agente de reticulación de tipo triazina (b) contenido en la composición de reticulación de la presente invención es preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, más preferentemente de 1 a 3 partes en peso, en particular, preferentemente, de 1 a 2 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epíclorhidrina (a).

El carbonato de magnesio (C) contenido en la composición de reticulación de la presente invención es preferentemente de 1 a 20 partes en peso, más preferentemente de 1 a 10 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epíclorhidrina (a). Cuando el contenido está entre estos intervalos, la composición de reticulación tiene buena estabilidad de almacenamiento como composición de reticulación, y además un cuerpo reticulado a partir de la composición no se vuelve excesivamente rígido y por lo tanto logra las propiedades físicas previstas normalmente como cuerpo reticulado.

La composición de reticulación de la presente invención contiene además un alcohol polihídrico (d). Por lo tanto, la composición de reticulación logra mejor estabilidad de almacenamiento como composición de reticulación. Un cuerpo reticulado obtenido por la reticulación de la composición de reticulación puede lograr buenas propiedades físicas de estado ordinario independientemente del método para la reticulación. Las razones no están claras de por qué cuando una composición que contiene un polímero basado en epíclorhidrina (a) contiene un alcohol polihídrico (d) en presencia de un agente de reticulación de tipo triazina (b), el carbonato de magnesio (c) como se consigue en la composición de reticulación de la invención, la composición puede lograr una buena estabilidad de almacenamiento y simultáneamente un cuerpo reticulado obtenido a partir de la composición puede también lograr buenas propiedades físicas de estado ordinario. Sin embargo, cuando el agente de reticulación de tipo triazina (b) y carbonato de magnesio (C) están presentes, la hidrólisis de los grupos hidroxilo incluidos en el alcohol polihídrico (d) se promueve de modo que la reticulación del polímero basado en epíclorhidrina (a) se promueve. La promoción sería una de las razones por las cuales se pueden lograr las propiedades.

Ejemplos del alcohol polihídrico (d) contenido en la composición de reticulación de la presente invención pueden incluir compuestos de glicol tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, y polietilenglicol; compuestos de glicerol tales como glicerol, diglicerol y poliglicerol; y compuestos de pentaeritritol tales como pentaeritritol y dipentaeritritol. Los compuestos de pentaeritritol son preferidos puesto que los compuestos son intensos en hidrolizabilidad, de forma particular, en presencia del agente de reticulación de tipo triazina (b) y carbonato de magnesio (C) para producir un efecto ventajoso de promover la reticulación del polímero basado en epíclorhidrina (a).

El contenido del alcohol polihídrico (d) contenido en la composición de reticulación de la presente invención es preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso, en particular, preferentemente, de 0,1 a 3 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epíclorhidrina. Cuando el contenido está entre estos intervalos, el cuerpo reticulado resultante puede lograr las propiedades físicas previstas normalmente como un cuerpo reticulado.

La composición de reticulación de la presente invención puede además contener un retardador de la reticulación (e). Como retardador de la reticulación, se puede usar sin restricción alguna un retardador de la reticulación conocido usado normalmente. Ejemplos específicos del retardador de la reticulación conocido pueden incluir N-ciclohexiltioftalmida, compuestos de zinc orgánicos tales como estearato de zinc, y sílice ácido. Aparte de estos ejemplos, se prefiere N-ciclohexiltioftalmida.

En la composición de reticulación de la presente invención, el contenido de retardador de la reticulación (e) es preferentemente de 0 a 10 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epíclorhidrina (a).

En la composición de reticulación de la presente invención, se usa un agente antienviejecimiento conocido. Ejemplos del agente antienviejecimiento conocido incluyen agentes antienviejecimiento de tipo amina, agentes antienviejecimiento de tipo fenólico, agentes antienviejecimiento de tipo benzimidazol, agentes antienviejecimiento de tipo ditiocarbamato, agentes antienviejecimiento de tipo tiourea, agentes antienviejecimiento de tipo tioácido orgánico y agentes antienviejecimiento tipo ácido fosforoso. Agentes antienviejecimiento de tipo amina preferidos, agentes

antienvejecimiento de tipo fenólico, agentes antienviejecimiento de tipo benzimidazol y agentes antienviejecimiento de tipo ditiocarbamato.

5 Ejemplos de los agentes antienviejecimiento de tipo amina incluyen fenil- α -naftilamina, fenil- β -naftilamina, p-(p-toluenosulfonilamida)-difenilamina, 4,4-(α,α' -dimetilbencil)difenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, un producto de reacción de temperatura elevada de difenilamina y acetona, un producto de reacción de baja temperatura de difenilamina y acetona, un producto de reacción de difenilamina, anilina y acetona, un producto de reacción de difenilamina y diisobutileno, difenilamina octilada, difenilamina dioctilada, p,p'-dioctildifenilamina, un producto de mezcla de difenilamina octilada, difenilamina sustituida, difenilamina alquilada, un producto de mezcla de difenilamina alquilada, un producto de mezcla de fenoles de fenoles aquil- y aralquil-sustituidos con difenilamina aralquilada, derivados de difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(3-metacrililoiloxi-2-hidroxiopropil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis 1,4-(dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, un producto de mezcla de diali-p-fenilendiamina, fenilo, hexil-p-fenilendiamina, y fenilo, octil-p-fenilendiamina. Otros ejemplos de agentes antienviejecimiento de tipo amina incluyen un producto condensado de una amina aromática y una cetona alifática, un producto condensado de butiraldehído-anilina, un polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, y 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina.

20 Ejemplos específicos de los agentes antienviejecimiento de tipo fenólico incluyen 2,5-di-(t-amil)-hidroquinona, 2,5-di-t-butil-hidroquinona, e hidroquinona monometil éter. Ejemplos específicos de los agentes de un tipo monofenólico incluyen 1-oxi-3-metil-4-isopropilbenceno, 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenol, butilhidroxianisol, 2-(1-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butil- α -dimetilamino-p-cresol, fenol alquilado, fenol aralquil-sustituido, derivados de fenol, 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-metilenbis(6- α -metil-bencil-p-cresol), 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-terc-butilcresol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-(α -metilciclohexil)-5,5-dimetildifenilmetano, bisfenol alquilado, un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) isocianurato, 2-terc-butil-6-(3'-terc-butil-5'-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenil acrilato, 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenil)-etil]-4,6-di-ter t-pentilfenil acrilato, 3,9-bis[2-{3(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, 3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)etileno butirato, triéster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico de 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-s-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, fenol polihídrico modificado con un polialquilfosfito, 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metil-fenol), 4,4'-tiobis-(6-terc-butil-o-cresol), compuestos de 4,4'-di- y tri-tiobis(6-terc-butil-o-cresol), bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-terc-butilfenol), 2,2-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)propionato, tetraquis-[metilen-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, pentaeritrol-tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], trietilenglicol-bis[3-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato], 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], 2,4-bis(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-1,3,5-trizina, tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-isocianurato, 2,2-tio-dietilenbis[3-(3,5-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], N,N'-hexametilenbis(3,5-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnamida), 2,4-bis[(octiltio)metil]-o-cresol, dietil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfonato, tetraquis[metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, fenol impedido, bisfenol impedido, 2-hidroxinaftaleno-3-carbonil-2'-metoxianilida, 2-hidroxinaftaleno-3-carbonil-2'-metilanilida, 2-hidroxinaftaleno-3-carbonil-4'-metoxianilida, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)-trifenilmetano, 2-hidroxinaftaleno-3-carbonil-anilida, y 1,1'-bis(4,4'-N,N'-dimetilaminiofenil)-ciclohexano.

Ejemplos específicos de los agentes antienviejecimiento de tipo benzimidazol incluyen 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptometilbenzimidazol, un producto de mezcla de 2-mercaptobenzimidazol y productos condensados por fenol, sales de metales de 2-mercaptobenzimidazol, sales de metales de 2-mercaptometilbenzimidazol, compuestos de 4- y 5-mercaptometilbenzimidazol, y sales de metales de compuestos de 4- y 5-mercaptometilbenzimidazol.

Ejemplos específicos de los agentes antienviejecimiento de ditiocarbamato incluyen dietilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de níquel, diisobutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dibutilditiocarbamato de cobre, N-etil-N-fenilditiocarbamato de cobre, N-pentametilenditiocarbamato de cobre, y dibencilditiocarbamato de cobre.

Ejemplos específicos de los agentes antienviejecimiento de tipo tiourea incluyen 1,3-bis(dimetilaminopropil)-2-tiourea y tributiltiourea.

60 Ejemplos específicos de agentes antienviejecimiento de tipo tioácido orgánico incluyen dilauril tiodipropionato, diestearil tiodipropionato, dimiristil-3,3'-tiodipropionato, ditridecil-3,3'-tiodipropionato, pentaeritrol-tetraquis-(β -lauril-tio-propionato), y dilauril tiodipropionato.

Ejemplos específicos de los agentes antienviejecimiento de tipo ácido fosforoso incluyen tris(nonilfenil) fosfito, una mezcla de tris(mono- y di-nonilfenil) fosfito, difenil mono(2-etilhexil) fosfito, difenil monotridecil fosfito, difenil isodecil fosfito, difenil isooctil fosfito, difenil nonilfenil fosfito, trifenil fosfito, tris(tridecil) fosfito, triisodecil fosfito, tris(2-etilhexil)

fosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, tetrafenildipropilenglicol difosfito, tetrafeniltetra(tridecil)pentaeritritol tetrafosfito, 1,1,3-tris(2-metil-4-di-tridecil fosfito-5-terc-butilfenil)butano, 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-terc-butil-di-tridecilfosfito), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol) fluorofosfito, 4,4'-isopropilideno-difenolalquil (C₁₂ a C₁₅) fosfito, neopentano-tetraailbis(2,4-di-terc-butilfenil fosfito) cíclico, neopentanotetraailbis(2,6-di-terc-butil-4-fenil fosfito) cíclico, neopentanotetraailbis(nonilfenil fosfito), bis(nonilfenil)pentaeritritol difosfito, dibutilhidrógeno fosfito, diestearil pentaeritritol disulfuro, y polímero de bisfenol A pentaeritritol fosfito hidrogenado.

En la composición de reticulación de la presente invención, la cantidad de mezcla del agente antienviejecimiento es preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso, en particular, preferentemente, de 0,3 a 3 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epiclorhidrina (a). Cuando esta cantidad de mezcla es inferior a este intervalo, los efectos mejoradores de la resistencia al ozono y resistencia al calor son leves. Además, la mezcla de ello en una cantidad mayor no es económica, y causa fácilmente el problema de que se genera una gran cantidad de floración en la superficie del cuerpo reticulado.

En la composición de reticulación de la presente invención, se puede usar un aceptor de ácido. Ejemplos de un compuesto metálico que debe ser el aceptor de ácido incluyen óxidos, hidróxidos, carboxilatos, silicatos, boratos, y fosfitos de cualquier metal del Grupo II en la tabla periódica; y óxidos, carboxilatos básicos, fosfitos básicos, sulfitos básicos, y sulfatos tribásicos de cualquier metal del Grupo IVA en la tabla periódica.

Ejemplos específicos del compuesto metálico, que ha de ser el aceptor de ácido, incluyen magnesia (óxido de magnesio), hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, cal viva, cal apagada, silicato de magnesio, silicato de calcio, estearato de calcio, ftalato de calcio, fosfito de calcio, flor de zinc, óxido de estaño, monóxido de plomo, rojo de plomo, blanco de plomo, ftalato de plomo dibásico, silicato de plomo básico, estearato de estaño, fosfito de plomo básico, fosfito de estaño básico, sulfito de plomo básico, sulfato de plomo tribásico, y carbonato de calcio.

El contenido de aceptor de ácido contenido en la composición de reticulación de la presente invención es preferentemente de 1 a 20 partes en peso, más preferentemente de 1 a 10 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epiclorhidrina (a).

En la composición de reticulación de la presente invención, solo se puede usar el polímero de epiclorhidrina como componente del polímero. Sin embargo, en lo que respecta las propiedades de la invención, no se pierden, la mezcla de caucho, resina o algo más se puede realizar, realizándose la mezcla de la forma ordinaria en el presente campo técnico. Específicamente, se puede producir la mezcla de los siguientes: por ejemplo, un caucho acrílico (ACM, AEM o ANM), caucho acrilonitrilo butadieno (NBR), caucho acrilonitrilo butadieno hidrogenado (H-NBR), caucho butilo (IIR), un caucho isobuteno-isopreno halogenado (CIIR o BIIR), copolímero de caucho etileno y buteno (EBM), copolímero de caucho etileno y octeno (EOM), copolímero de caucho etileno, propileno y dieno (EPDM), copolímero de caucho etileno y propileno (EPM), copolímero de caucho etileno y vinil acetato (EVM), caucho butadieno (BR), caucho estireno butadieno (SBR), caucho cloropreno (CR), un polietileno clorado (CM o CPE), polietileno clorosulfonado (CSM), elastómero de uretano, resina de policarbonato, resina de vinil acetato, resina de poliacetal, resina de poliéster, resina de poliestireno, resina de polipropileno, resina de poliamida, resina que contiene silicio, resina de cloruro de vinilideno, resina acrílica, resina de melamina, o resina de DAP.

En lo que respecta los efectos ventajosos la presente invención que no son dañados, agentes de mezcla aparte de los anteriores pueden mezclarse de forma arbitraria en la composición de reticulación de la invención, ejemplos de los agentes que incluyen un lubricante tal como monoestearato de sorbitán, un relleno, un agente de refuerzo tal como negro carbón, un plastificante tal como di(butoxi-etoxietil) adipato, un adyuvante de procesamiento, un retardador de la llama, un adyuvante de espumación, un agente electroconductor, un agente antiestático y un estabilizador de luz.

En la composición de reticulación de la presente invención, se prefiere que una relación de cambio entre las viscosidades de Mooney (Vm) mínimas sea 20 % o inferior, las viscosidades de Mooney (Vm) mínimas siendo viscosidades respectivas de la composición en un ensayo de prevulcanización de Mooney (usando un rotor de tipo L a 125 °C) de acuerdo con el documento JIS K6300-1 antes y después de que la composición se almacene a 35 °C y a una humedad relativa del 75 % durante 3 días. La relación de cambio de viscosidad (ΔVm) entre las viscosidades de Mooney (Vm) mínimas se puede representar por la expresión siguiente (II):

$$\Delta Vm = (|Vm^1 - Vm^0| / Vm^0) \times 100 \quad (II)$$

en la que Vm¹ es la viscosidad de Mooney mínima de la composición de reticulación después de que la composición se almacene a 35 °C y una humedad relativa del 75 % durante 3 días, y Vm⁰ es la viscosidad de Mooney mínima de la composición de reticulación antes de que la composición se almacene a 35 °C y la humedad relativa del 75 % para los 3 días (en una etapa inicial).

Para producir la composición de reticulación de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar cualquier medio de mezcla que se ha utilizado hasta el momento en el campo del procesamiento de polímeros. Ejemplos de los

medios incluyen un cilindros mezcladores, una mezcladora de Bunbury, y varias amasadoras.

El cuerpo reticulado de la presente invención se obtiene calentando la composición de reticulación de la invención a un intervalo normalmente de 100 a 200 °C. El calentamiento se consigue preferentemente por vapor. El período de reticulación, que varía de acuerdo con la temperatura, es normalmente de 0,5 a 300 minutos. El método para reticular y formar la composición puede ser cualquier método, por ejemplo, moldeado por compresión usando un molde, moldeado por inyección, o calentamiento usando un recipiente de vapor, un baño de aire, rayos infrarrojos, o microondas. La reticulación y formado se realizan preferentemente usando un recipiente de vapor. La reticulación en recipiente de vapor al que se hace referencia en este documento denota un método de uso de vapor presurizado para calentar la composición de reticulación que debe ser reticulada.

Ejemplos

En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describirá más específicamente a modo de ejemplos prácticos.

Los agentes amasadores de mezcla A mostrados en la Tabla 1 se amasaron a través de una amasadora o una mezcladora de Bunbury calentada a 120 °C durante 4 a 5 minutos. El producto amasado se extrajo y se le dio la forma de lámina a través de un cilindro mezclador calentado a 60 °C. De esta manera, se preparó un material amasado A. Los agentes amasadores de mezcla B se añadieron a este material amasado El producto resultante se amasó a través de un cilindro mezclador calentado a 60 °C para producir composiciones de reticulación en forma de lámina.

Ensayo de prevulcanización de Mooney y Ensayo de estabilidad de almacenamiento

La composición de reticulación de cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos comparativos 1 y 2 se sometió a un ensayo de prevulcanización de Mooney de acuerdo con el documento JIS K 6300-1 a una temperatura de 125 °C, usando un viscosímetro de Mooney SMV-201 fabricado por Shimadzu Corporation, y un rotor de tipo L. Además, la composición de reticulación de cada uno de los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos comparativos 1 y 2 se almacenó a 35 °C y una humedad relativa del 75 % durante 3 días y 7 días, y después se sometió al ensayo de prevulcanización de Mooney a la misma temperatura de 125 °C. Este ensayo se utilizó como un ensayo de estabilidad de almacenamiento. Estos resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 2.

Reticulación por prensa

La composición de reticulación de cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos comparativos 1 y 2 se sometió a reticulación por prensa a 170 °C durante 15 minutos para producir un cuerpo reticulado primario que tiene un espesor de 2 mm. Además, este cuerpo reticulado se calentó en un horno de aire a 150 °C durante 2 horas para producir un cuerpo reticulado secundario.

Reticulación por vapor

La composición de reticulación de cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos comparativos 1 y 2 se prensó a 90 °C durante 5 minutos para ser formada preliminarmente, y después se sometió a reticulación por vapor a 160 °C durante 30 minutos para producir un cuerpo reticulado primario que tiene un espesor de 2 mm. Además, este cuerpo reticulado se calentó en un horno de aire a 150 °C durante 2 horas para producir un cuerpo reticulado secundario.

Propiedades físicas de estado ordinario

En el cuerpo reticulado secundario obtenido por la reticulación por prensa y por la reticulación por vapor, se evaluaron las propiedades físicas de estado ordinario del mismo a través de un ensayo de tracción de acuerdo con el documento JIS K6251 y un ensayo de dureza de acuerdo con el documento JIS K6253. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4. En cada una de las tablas, M_{100} denota la tensión de tracción del cuerpo reticulado cuando el cuerpo reticulado se alarga un 100 %, la tensión de tracción se puede prescribir en el ensayo de tracción; M_{300} denota la tensión de tracción cuando el cuerpo reticulado se alarga un 300 %, la tensión de tracción se puede prescribir en el ensayo de tracción; TB denota la resistencia a la tracción prescrita en el ensayo de tracción; EB denota el alargamiento prescrito en el ensayo de tracción; y Hs denota la dureza prescrita en el ensayo de dureza de acuerdo con el documento JIS K6253.

Los agentes de mezcla usados en los ejemplos prácticos y ejemplos comparativos son los siguientes:

- *1: "EPICHLOMER C", fabricado por Daiso Co., Ltd.
- *2: "SEAST SO", fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.
- *3: "ADEKASIZER RS-107", fabricado por Adeka Corporation
- *4: "SPLENDOR R-300", fabricado por Kao Corporation
- *5: "NOCRAC NBC", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

- 5
- *6: "SILVER W", fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.
 - *7: "carbonato de magnesio (KINBOSHI)", fabricado por Konoshima Chemical Co., Ltd.
 - *8: "KYOWA MAG #150", fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.
 - *9: "DHT-4A", fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.
 - *10: "NEULIZER P", fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.
 - *11: "NOCCELER", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.
 - *12: "RETARDER CTP", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.
 - *13: ZISNET-F", fabricado por Sankyo Kasei Corporation

[Tabla 1]

Unidad: parte(s) en peso										
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2		
(1) Agentes amasadores de mezcla A	Polímero basado en epíclorhidrina *1	100	100	100	100	100	100	100		
	Negro carbón N-550 *2	50	50	50	50	50	50	50		
	Di(butoxi-etil) adipato *3	10	10	10	10	10	10	10		
	Monoestearato de sorbitán *4	3	3	3	3	3	3	3		
	Dibutilitioicarbamato de níquel *5	1	1	1	1	1	1	1		
	Carbonato de calcio *6	5	5	5	5	5	5	5		
	Carbonato de magnesio *7	3	5	5	5	5	10			
	Óxido de magnesio *8						3			
	Especies de hidrotalcita *9									
	Pentaeritritol *10			0,5	1	3				
	1,3-Difenilguanidina *11	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
	N-ciclohexilftalimida *12	1	1	1	1	1	1	1		
	2,4,6-Trimercapto-1,3,5-triazina *13	1	1	1	1	1	1	1		
(2) Agentes amasadores de mezcla B										

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Etapa inicial								
V _m	54,4	54,5	53	53,4	53,7	58	55,7	45,8
t ₅ (min)	22	21,9	21,1	18,8	17,1	17	14,5	12,5
Después de almacenamiento durante 3 días								
V _m	56,3	57,6	53	54	56,4	59,3	75	47,7
Relación de cambio de V _m (%)	3,5	5,7	±0	1,1	2,7	2,2	34,6	4,1
t ₅ (min)	9,2	8,7	9,3	9	8,4	8	5,7	7
Después de almacenamiento durante 7 días								
V _m	59,5	60,9	56	56,6	62,1	63	123,3	51,8
Relación de cambio de V _m (%)	9,4	11,7	3	6	8,4	8,6	121,4	13,1
t ₅ (min)	9,2	8,7	9,9	8,9	7,8	8,1	6,7	7,7

[Tabla 3]

Reticulación por prensa										
Propiedades físicas de estado ordinario	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2		
M100 (MPa)	2,6	3	3,6	4,1	4,8	3,3	4,1	No reticulado		
M300 (MPa)	6	6,6	7,5	8,4	8,9	6,9	8,3			
TB (MPa)	9,1	9,7	10,6	11,7	11,8	9,8	11,4			
EB (%)	570	560	555	540	480	535	510			
HS (JIS A)	63	65	66	69	72	67	68			

[Tabla 4]

Reticulación por vapor										
Propiedades físicas de estado ordinario	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2		
M100 (MPa)	4,2	4,4	4,5	4,7	5	4,8		4,5		
M300 (MPa)	8,7	8,6	8,9	9,2	9,6	8,8		9,3		
TB (MPa)	11,7	11,6	11,5	11,8	12	11,3		11,3		
EB (%)	505	505	495	480	430	460		450		
HS (JIS A)	67	68	68	68	70	69		68		

No reticulado

Como se muestra en la Tabla 2, en la composición de reticulación de cada uno de los Ejemplos 1 a 6, la viscosidad (Vm) de la misma después de un almacenamiento en calor húmedo de cada uno de los períodos de 3 días y de 7 días no aumentó considerablemente desde la viscosidad inicial (Vm) de la misma (en otras palabras, la relación de cambio del valor Vm fue baja). Por lo tanto, la composición de reticulación fue excelente en cuanto a estabilidad de almacenamiento. Como se muestra en las Tablas 3 y 4, el cuerpo reticulado obtenido por reticulación de la composición de reticulación de cada uno de los Ejemplos 1 a 6 fue excelente en cuanto a propiedades físicas de estado ordinario.

Por otro lado, como se muestra en la Tabla 2, en la composición de reticulación del Ejemplo comparativo 1, la viscosidad (Vm) de la misma después del almacenamiento en calor húmedo de períodos de 3 días y de 7 días aumentó considerablemente desde la viscosidad inicial (Vm). Por lo tanto, la composición de reticulación fue considerablemente más baja en estabilidad de almacenamiento que las composiciones de reticulación de los Ejemplos 1 a 6. Como se muestra en las Tablas 3 y 4, la composición de reticulación del Ejemplo comparativo 2 no logró ser reticulada.

Aplicabilidad industrial

Un cuerpo reticulado obtenido reticulando la composición de reticulación de la presente invención se puede usar como productos de caucho tales como varias mangueras laminadas para combustible, mangueras laminadas para aire, tubos, correas, diafragmas, y juntas para automóviles y otros, y productos de caucho para aparatos e instrumentos industriales en general.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de reticulación que comprende un polímero basado en epiclorhidrina (a), un agente de reticulación de tipo triazina (b), carbonato de magnesio (c), y un alcohol polihídrico (d).
2. La composición de reticulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el alcohol polihídrico (d) es un compuesto de tipo pentaeritritol.
3. La composición de reticulación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el alcohol polihídrico (d) se contiene en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epiclorhidrina (a).
4. La composición de reticulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que carbonato de magnesio (C) se contiene en una cantidad de 1 a 20 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epiclorhidrina (a).
5. La composición de reticulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el agente de reticulación de tipo triazina (b) se contiene en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epiclorhidrina (a).
6. La composición de reticulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un retardador de la reticulación (e).
7. La composición de reticulación de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el retardador de la reticulación (e) es N-ciclohexiltioftalimida.
8. La composición de reticulación de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en la que el retardador de la reticulación (e) se contiene en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epiclorhidrina (a).
9. La composición de reticulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que una relación de cambio entre las viscosidades de Mooney (Vm) mínimas es 20 % o inferior, las viscosidades de Mooney (Vm) mínimas siendo viscosidades respectivas de la composición en un ensayo de prevulcanización de Mooney (usando un rotor de tipo L a 125 °C) de acuerdo con el documento JIS K6300-1 antes y después de que la composición se almacene a 35 °C y a una humedad relativa del 75 % durante 3 días.
10. La composición de reticulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, destinada para la reticulación por vapor.
11. La composición de reticulación de acuerdo con la reivindicación 2 o 3 o de acuerdo con las reivindicaciones 2, 3 y cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, que además comprende un aceptor de ácido seleccionado entre el grupo que consiste en magnesia, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, cal viva, cal apagada, silicato de magnesio, silicato de calcio, estearato de calcio, ftalato de calcio, fosfito de calcio, flor de zinc, óxido de estaño, monóxido de plomo, rojo de plomo, blanco de plomo, ftalato de plomo dibásico, silicato de plomo básico, estearato de estaño, fosfito de plomo básico, fosfito de estaño básico, sulfito de plomo básico, sulfato de plomo tribásico y carbonato de calcio, en la que cada uno de dicho óxido de magnesio (c) y dicho aceptor de ácido se contienen en una cantidad de 1 a 10 partes en peso para 100 partes en peso del polímero basado en epiclorhidrina (a).
12. Un cuerpo reticulado obtenido reticulando la composición de reticulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Una manguera de automóvil que comprende el cuerpo reticulado de acuerdo con la reivindicación 12.