

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 034**

51 Int. Cl.:

C08L 9/02	(2006.01)
C08L 15/00	(2006.01)
C08L 13/00	(2006.01)
C08K 5/16	(2006.01)
C08C 19/22	(2006.01)
C08F 236/14	(2006.01)
C08J 3/24	(2006.01)
C08F 236/12	(2006.01)
C08K 5/205	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2015 PCT/JP2015/077111**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16052335**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2015 E 15846173 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3202839**

54 Título: **Caucho reticulado**

30 Prioridad:
29.09.2014 JP 2014198101

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2020

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 2 748 034 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

Caucho reticulado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un caucho reticulado excelente en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y resistencia del conjunto a la compresión.

Antecedentes

10 Desde el pasado se ha utilizado un caucho de nitrilo (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno) como material para piezas de caucho, como mangueras y tubos para automóviles, aprovechando su resistencia al aceite, propiedades mecánicas, resistencia química, etc. Además, un caucho de nitrilo hidrogenado (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado) obtenido mediante la hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono en la cadena principal del polímero del caucho de nitrilo tiene una excelente resistencia al calor, por lo que se está utilizando para piezas de caucho como correas, mangueras y diafragmas.

15 En vista de esta situación, el Documento de Patente 1 propone una composición de caucho de nitrilo reticulable que contiene un caucho de nitrilo hidrogenado que tiene unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, un agente de reticulación a base de poliamina y un acelerador de reticulación básico. De acuerdo con la composición de caucho de nitrilo reticulable descrita en el Documento de Patente 1, la resistencia del conjunto a la compresión mejora, pero la resistencia a la fatiga por alargamiento constante no es suficiente. Por lo tanto, a veces esto no es adecuado para aplicaciones en las que se requiere una excelente resistencia a la fatiga por alargamiento constante, por ejemplo, aplicaciones de manguera.

Técnica relacionada**Documentos de patente**

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa N.º 2001-55471A

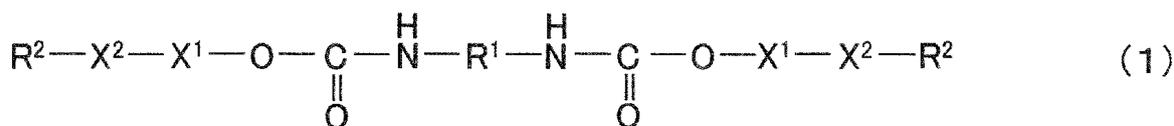
Sumario de la invención**Problema a resolver por la invención**

25 La presente invención se realizó teniendo en cuenta una situación real de este tipo y tiene por objeto proporcionar un caucho reticulado excelente en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y resistencia del conjunto a la compresión.

Medios para resolver el problema

30 Los inventores se dedicaron a una investigación intensiva para lograr el objeto anterior y, como resultado, descubrieron que el objeto anterior se puede lograr mediante un caucho reticulado que se obtiene mediante la reticulación de una composición de caucho que comprende un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo con un índice de yodo de 120 o menos en el que se mezcla un compuesto de diuretano específico y que tiene una resistencia a la tracción, medida en base a la norma JIS K6251, de 15 MPa o más y un alargamiento en la rotura del 300 %, y de este modo completó la presente invención.

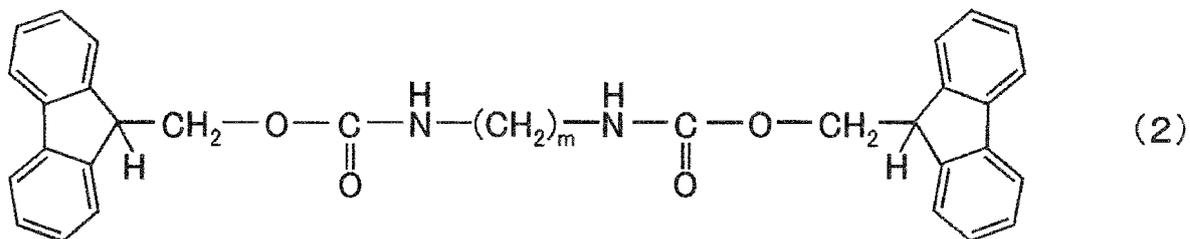
35 Es decir, según la presente invención, se proporciona un caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de una composición de caucho de nitrilo, en el que la composición de caucho de nitrilo contiene un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) con un índice de yodo de 120 o menos y un compuesto de diuretano (b) representado por la siguiente fórmula general (1), el contenido del compuesto de diuretano (b) en la composición de caucho de nitrilo que es de 5 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), y la resistencia a la tracción del caucho reticulado basado en la norma JIS K6251 que es de 15 MPa o más y el alargamiento en la rotura del caucho reticulado basado en la norma JIS K6251 que es del 300 % o más:



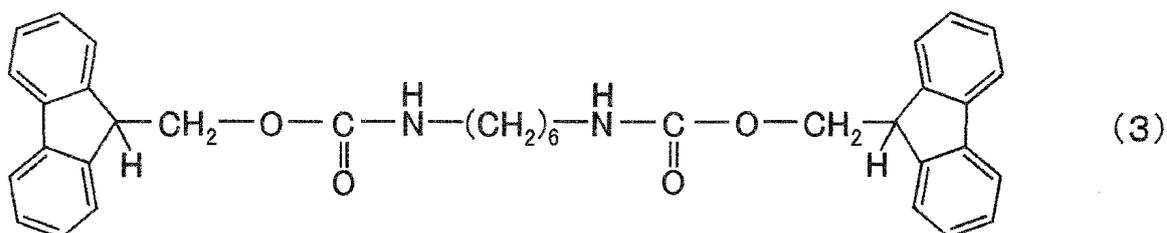
45 en donde, en la fórmula general (1), R^1 es un grupo alquileo alifático bivalente lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo alicíclico bivalente o un grupo aromático bivalente, R^2 es un grupo que da una diamina por ruptura mediante la acción de un compuesto básico cuando se forma una estructura de carbamato, X^1 es $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, o un enlace químico sencillo, y X^2 es $-SO_2-$ o un enlace químico sencillo.

En el caucho reticulado de la presente invención, el compuesto de diuretano (b) es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2), es más preferiblemente un compuesto representado por la

siguiente fórmula (3):



en donde, en la fórmula general (2), "m" es 4, 5 o 6.



5

Además, en el caucho reticulado de la presente invención, preferiblemente el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) contiene del 10 al 60 % en peso de unidades de monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado, del 0,1 al 20 % en peso de unidades de monómero que contienen grupos carboxilo, y del 20 al 89,9 % en peso de unidades de monómero de dieno conjugado (incluyendo también partes hidrogenadas), más preferiblemente las unidades de monómero que contienen grupos carboxilo son unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado.

10

En el caucho reticulado de la presente invención, un contenido del grupo carboxilo en el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) es preferiblemente de 5×10^{-4} a 5×10^{-1} ephr.

15

En el caucho reticulado de la presente invención, el contenido del compuesto de diuretano (b) en la composición de caucho de nitrilo es preferiblemente de 6,0 a 12 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a).

En el caucho reticulado de la presente invención, la composición de caucho de nitrilo preferiblemente contiene además un acelerador de reticulación básico (c).

20

Aún más, según la presente invención, se proporciona una manguera compuesta de cualquiera de los cauchos reticulados anteriores.

Efectos de la invención

25

Según la presente invención, se proporciona un caucho reticulado excelente en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y resistencia del conjunto a la compresión. El caucho reticulado de la presente invención es excelente en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y resistencia del conjunto a la compresión, por lo que en particular puede usarse preferiblemente para aplicaciones de manguera.

Descripción de realizaciones

30

El caucho reticulado de la presente invención se obtiene reticulando una composición de caucho de nitrilo que contiene un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) con un índice de yodo de 120 o menos y un compuesto de diuretano (b) representado por la siguiente fórmula general (1), un contenido del compuesto de diuretano (b) que tiene de 5 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), en el que se mide la resistencia a la tracción basada en la norma JIS K6251 que es de 15 MPa o más y un alargamiento en la rotura basado en la norma JIS K6251 que es del 300 % o más.

Composición de caucho de nitrilo

35

Primero, se explicará la composición de caucho de nitrilo utilizada para obtener el caucho reticulado de la presente invención.

La composición de caucho de nitrilo utilizada en la presente invención contiene un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) con un índice de yodo de 120 o menos y un compuesto de diuretano (b) representado por la siguiente fórmula general (1) que se explica más adelante.

Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a)

El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) con un índice de yodo de 120 o menos utilizado en la presente invención (a continuación, a veces denominado simplemente "caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a)") es un caucho que se obtiene copolimerizando un monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado, un monómero que contiene grupos carboxilo y un otro monómero copolimerizable añadido de acuerdo con las necesidades y que tiene un índice de yodo de 120 o menos.

El monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado no está limitado en particular siempre que el compuesto etilénicamente α,β -insaturado tenga un grupo nitrilo. Por ejemplo, se pueden mencionar acrilonitrilo; α -halogenoacrilonitrilo tal como α -cloroacrilonitrilo y α -bromoacrilonitrilo; un α -alquilacrilonitrilo tal como metacrilonitrilo; etc. Entre estos también son preferibles el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, mientras que el acrilonitrilo es más preferible. El monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado puede usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

El contenido de las unidades de monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado es preferiblemente del 10 al 60 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente del 10 al 50 % en peso, aún más preferiblemente del 15 al 50 % en peso. Al hacer que el contenido de las unidades de monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado se encuentre en el intervalo anterior, el caucho reticulado obtenido puede hacerse excelente en resistencia al aceite y al frío.

El monómero que contiene grupos carboxilo no está limitado en particular siempre que el monómero que pueda copolimerizarse con un monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado y tenga uno o más grupos carboxilo no sustituidos (libres) que no estén esterificados o similares. Al usar un monómero que contiene grupos carboxilo, es posible introducir un grupo carboxilo en el caucho de nitrilo.

Como monómero que contiene grupos carboxilo usado en la presente invención puede mencionarse, por ejemplo, monómero de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, monómero de ácido carboxílico polivalente etilénicamente α,β -insaturado, monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado. Además, el monómero que contiene grupos carboxilo incluye un monómero con un grupo carboxilo que forma una sal de ácido carboxílico. Además, el anhídrido de ácido carboxílico polivalente etilénicamente α,β -insaturado también puede formar grupos carboxilo por escisión de un grupo anhídrido de ácido después de la copolimerización, por lo que puede usarse como un monómero que contiene grupos carboxilo.

Como monómeros de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, se pueden mencionar ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido crotonico, ácido silícico, etc.

Como monómeros de ácido carboxílico polivalente etilénicamente α,β -insaturado, se pueden mencionar ácidos butendioicos tales como ácido fumárico y ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido alimlónico, ácido teracónico, etc. Además, como anhídridos de ácido carboxílico polivalente α,β -insaturado, se pueden mencionar anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, etc.

Como monómeros de monoésteres de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, se pueden mencionar ésteres de monoalquilo de ácido maleico tales como maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo y maleato de mono-n-butilo; ésteres de monocicloalquilo de ácido maleico tales como maleato de monociclopropilo, maleato de monociclohexilo y maleato de monocicloheptilo; ésteres de monoalquil cicloalquilo de ácido maleico tales como maleato de monometilciclopropilo y maleato de monoetilciclohexilo; monoalquilésteres de ácido fumárico tales como monometil fumarato, monoetil fumarato y mono-n-butil fumarato; monocicloalquil ésteres de ácido fumárico tales como monociclopropil fumarato, monociclohexil fumarato y monocicloheptil fumarato; ésteres de monoalquil cicloalquilo de ácido fumárico tales como monometilciclopropil fumarato y monoetilciclohexil fumarato; monoalquil ésteres de ácido citracónico tales como citrato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo y citraconato de mono-n-butilo; ésteres de monocicloalquilo de ácido citracónico tales como citraconato de monociclopropilo, citraconato de monociclohexilo y citraconato de monocicloheptilo; ésteres de monoalquil cicloalquilo de ácido citracónico tales como citrato de monometilciclopropilo y citraconato de monoetilciclohexilo; monoalquilésteres de ácido itacónico tales como itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo e itaconato de mono-n-butilo; ésteres de monocicloalquilo de ácido itacónico tales como itaconato de monociclopropilo, itaconato de monociclohexilo e itaconato de monocicloheptilo; ésteres de monoalquil cicloalquilo de ácido itacónico tales como itaconato de monometilciclopropilo e itaconato de monoetilciclohexilo, etc.

El monómero que contiene grupos carboxilo puede usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados. Entre estos, dado que el efecto de la presente invención se vuelve mucho más notable, también es preferible el monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, es aún más preferible el monómero de monoalquil éster de ácido dicarboxílico de etilénicamente α,β -insaturado, y en particular es preferible el maleato de mono-n-butilo. Téngase en cuenta que, el número de átomos de carbono del grupo alquilo del alquiléster es preferiblemente de 2 a 8.

El contenido de las unidades de monómero que contienen grupos carboxilo es preferiblemente del 0,1 al 20 % en

peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente del 0,2 al 15 % en peso, aún más preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso. Al hacer que el contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado esté en el intervalo anterior, es posible mejorar el caucho reticulado obtenido en cuanto a propiedades mecánicas y resistencia del conjunto a la compresión.

- 5 Además, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) usado en la presente invención contiene preferiblemente unidades de monómero de dieno conjugado de modo que el producto reticulado obtenido tiene la elasticidad del caucho.

Como monómero de dieno conjugado que forma las unidades de monómero de dieno conjugado, son preferibles el monómero de dieno conjugado tiene de 4 a 6 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y cloropreno, son más preferibles el 1,3-butadieno y el isopreno, y el 1,3-butadieno es preferible en particular. El monómero de dieno conjugado puede usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

15 El contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado (incluidas también las partes hidrogenadas) es preferiblemente del 20 al 89,9 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, más preferiblemente del 35 al 89,8 % en peso, aún más preferiblemente del 40 al 84,5 % en peso. Al hacer que el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado se encuentre en el intervalo anterior, el caucho reticulado obtenido puede hacerse excelente en elasticidad del caucho mientras se mantiene bien su resistencia al calor y estabilidad química.

Además, el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) usado en la presente invención puede contener, además de las unidades de monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado, unidades de monómero que contienen grupos carboxilo y unidades de monómero de dieno conjugado, y unidades de otros monómeros copolimerizables con los monómeros que los forman. Como dichos otros monómeros, se pueden ilustrar monómero de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, etileno, monómero de α -olefina, monómero de vinilo aromático, monómero de vinilo que contiene flúor, un agente antienviejamiento copolimerizable, etc.

Como monómero de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, se pueden mencionar el éster de ácido (met)acrílico (abreviatura para "éster de ácido metacrílico y éster de ácido acrílico", idéntico a continuación) que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo; éster de ácido (met)acrílico que tiene un grupo alcoxilalquilo que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, tal como acrilato de metoximetilo, acrilato de etoxipropilo, acrilato de metoxibutilo, acrilato de etoxidodecilo, metacrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxibutilo y metacrilato de etoxipentilo; éster de ácido (met)acrílico que tiene un grupo cianoalquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono tal como acrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianoetilo y metacrilato de cianobutilo; éster de ácido (met)acrílico que tiene un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono tal como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo; éster de ácido (met)acrílico que tiene un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, tal como acrilato de trifluoroetilo y metacrilato de tetrafluoropropilo; etc.

Como monómero de α -olefina, es preferible uno que tenga de 3 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, se pueden mencionar propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.

Como monómero de vinilo aromático, se pueden mencionar estireno, α -metilestireno, vinilpiridina, etc.

Como monómero de vinilo que contiene flúor, se pueden mencionar un éter de fluoroetilvinilo, éter de fluoropropilvinilo, o-trifluorometilestireno, pentafluorobenzoato de vinilo, difluoroetileno, tetrafluoroetileno, etc.

Como agente antienviejamiento copolimerizable, se pueden mencionar N-(4-anilino)acrilamida, N-(4-anilino)metacrilamida, N-(4-anilino)cinamamida, N-(4-anilino)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina, N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina, etc.

45 Estos otros monómeros copolimerizables pueden usarse conjuntamente como una pluralidad de tipos. El contenido de las unidades de los otros monómeros es preferiblemente del 50 % en peso o menos con respecto a las unidades de monómeros totales que forman el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), más preferiblemente del 40 % en peso o menos, aún más preferiblemente del 10 % en peso o menos.

El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) tiene un índice de yodo de 120 o menos, preferiblemente de 60 o menos, más preferiblemente de 40 o menos, preferiblemente en particular de 30 o menos. Si el índice de yodo del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) es demasiado alto, el caucho reticulado obtenido puede caer en resistencia al calor y al ozono.

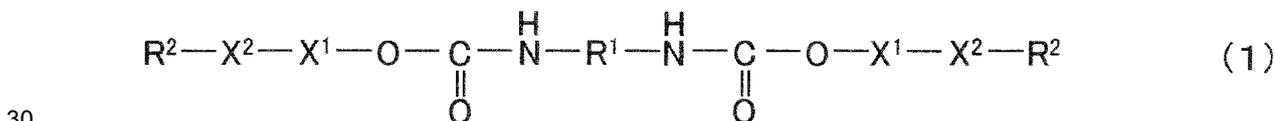
El caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) tiene una viscosidad Mooney del polímero (ML1+4, 100 °C) de preferiblemente 10 a 200, más preferiblemente de 15 a 150, aún más preferiblemente de 15 a 100, preferiblemente en particular de 30 a 70. Si la viscosidad Mooney del polímero del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido puede caer en propiedades mecánicas, mientras que, por el contrario, si es demasiado alta, la composición de caucho de nitrilo puede caer en procesabilidad.

Además, el contenido de grupo carboxilo en el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), es decir, el número de moles del grupo carboxilo por 100 g del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) es preferiblemente de 5×10^{-4} a 5×10^{-1} ephr, más preferiblemente de 1×10^{-3} a 1×10^{-1} ephr, preferiblemente en particular de 5×10^{-3} a 6×10^{-2} ephr. Al hacer que el contenido del grupo carboxilo del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) se encuentre en el intervalo anterior, es posible hacer que el caucho reticulado obtenido tenga mayores propiedades mecánicas y resistencia del conjunto a la compresión, al tiempo que hace que la composición de caucho de nitrilo sea buena en cuanto a la estabilidad frente al quemado.

El método de producción del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) utilizado en la presente invención no está limitado en particular, pero el método de copolimerización de los monómeros mencionados anteriormente es conveniente, por lo que es preferible. Como método de polimerización, se puede usar cualquiera de los métodos conocidos de polimerización en emulsión, método de polimerización en suspensión, método de polimerización en masa y método de polimerización en solución, pero dado que el control de la reacción de polimerización es fácil, es preferible el método de polimerización en emulsión. Téngase en cuenta que, cuando el copolímero obtenido por copolimerización tiene un índice de yodo superior a 120, el copolímero puede hidrogenarse (reacción de hidrogenación). En este caso, el método de hidrogenación no está limitado en particular, pero se puede emplear un método conocido.

Compuesto de diuretano (b)

El compuesto de diuretano (b) usado en la presente invención es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1). Un compuesto de diuretano (b) actúa como agente de reticulación para reticular el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo mencionado anteriormente (a). En la presente invención, combinando el compuesto de diuretano (b) con el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) mencionado anteriormente, se puede mejorar el caucho reticulado obtenido en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y resistencia del conjunto a la compresión. En particular, el compuesto de diuretano (b) usado en la presente invención incluye la estructura de amina que exhibe una acción como agente de reticulación como una forma de una estructura de uretano para que la estructura de amina esté protegida. Al tener dicha estructura, la composición de caucho de nitrilo puede permanecer en estado estable antes de la reticulación. Además, cuando se realiza la reacción de reticulación, es posible controlar una estructura reticulada del caucho reticulado obtenido a un alto nivel. Debido a esto, se cree que contribuye a la mejora de la resistencia a la fatiga por alargamiento constante y la resistencia del conjunto a la compresión.



En la fórmula general (1), R^1 es un grupo alquileo alifático bivalente lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo alicíclico bivalente o un grupo aromático bivalente, R^2 es un grupo que da una diamina al descomponerse por acción de un compuesto básico cuando se forma una estructura de carbamato, X^1 es $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, o un enlace químico sencillo, y X^2 es $-\text{SO}_2-$ o un enlace químico sencillo.

En la fórmula general (1), R^1 es un grupo alquileo bivalente alifático ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo alicíclico bivalente, o un grupo aromático bivalente lineal. Es preferible un grupo alquileo alifático bivalente lineal o ramificado que tenga de 1 a 20 átomos de carbono, es más preferible un grupo alquileo alifático lineal que tenga de 4 a 10 átomos de carbono, y un grupo alquileo alifático lineal que tenga de 4 a 6 átomos de carbono.

En la fórmula general (1), R^2 es un grupo que da una diamina al descomponerse por acción de un compuesto básico (por ejemplo, un acelerador de reticulación básico) cuando se forma una estructura de carbamato. Esto no está limitado en particular a dicho grupo. Es preferible un grupo alquilo, grupo alcoxilo, grupo haloalquilo, grupo olefina, grupo arilo o grupo aralquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene fluorenilo, un grupo que contiene S, un grupo que contiene Si, un grupo que contiene N o un grupo que contiene P. Téngase en cuenta que el grupo que contiene S y el grupo que contiene N también pueden ser un grupo heterocíclico aromático o alicíclico.

Como ejemplos específicos de R^2 , se pueden mencionar una cadena o grupo alquilo alicíclico tal como un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo diisopropilmetilo, grupo terc-butilo, grupo terc-amilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo y grupo ciclopropilmetilo; un grupo alcoxilo tal como un grupo metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi y 4-metilfenoxi; un grupo haloalquilo tal como un grupo 2,2,2-tricloroetilo, grupo 1,1-dimetil-bromoetilo, grupo 1,1-dimetil-2,2-dibromoetilo y grupo 1,1-dimetil-2,2,2-tricloroetilo; un grupo olefina tal como un grupo vinilo, grupo alilo, grupo 1-isopropilalilo, grupo cinnamilo y grupo 4-nitrocinnamilo; un grupo arilo tal como un grupo fenilo, grupo m-nitrofenilo, grupo o-nitrofenilo, grupo 3,4-dimetoxi-6-nitrobencilo, grupo fenil (o-nitrofenil) metilo, grupo bencilo, grupo p-metoxibencilo, 3,5-dimetoxibencilo, grupo p-deciloibencilo, grupo p-nitrobencilo, grupo p-bromobencilo, grupo p-clorobencilo, grupo p-cianobencilo, grupo 2,4-diclorobencilo, grupo m-cloro-p-etoxibencilo, grupo 4-metilsulfonilbencilo, grupo 2-feniletilo, grupo difeniletilo, grupo 1-metil-1-(4-bifenil) etilo, grupo 1-

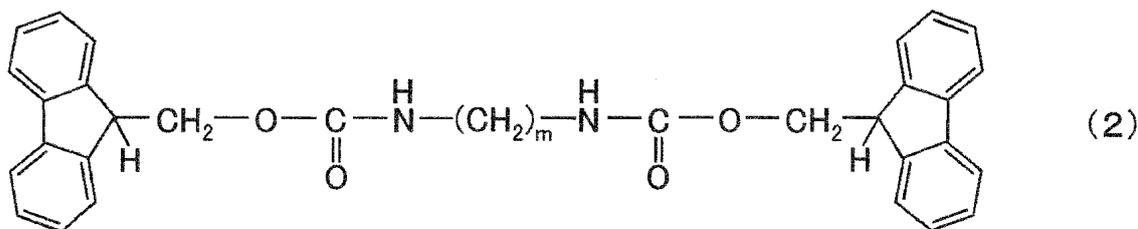
5 (3,5-di-terc-butilfenil)-1-metiletilo y grupo 9-antranilmetilo; un grupo aralquilo; un grupo que contiene fluorenilo tal como un grupo 9-fluorenilmetilo, un grupo 9-(2-sulfo) fluorenilmetilo y un grupo 9-(2,7-dibromo) fluorenilmetilo; un grupo que contiene S tal como un grupo 2-metiltioetilo, grupo 2-metilsulfonietilo, grupo 2-(p-toluenosulfonil) etilo, grupo 4-metiltiofenilo, grupo 2,4-dimetiltiofenilo, grupo [2-(1,3-ditianil)] metilo, grupo metilditio, grupo etilditio, grupo isopropilditio, grupo terc-butilditio, grupo fenilditio, grupo 2-metilsulfonietilo, y grupo 2,7-di-terc-butil-[9-(10,10-dioxo-10,10,10,10-tetrahidrotioanil)] metilo; un grupo que contiene Si tal como el grupo 2-trimetilsilietilo; un grupo que contiene N como un grupo 1,1-dimetil-2-cianoetilo, grupo 2-(2'-piridil) etilo, grupo 2-(4'-piridil) etilo, grupo dimetil-2-cianoetilo, grupo 5-benzoiloxazolilo y grupo 2-(N,N-diciclohexilcarboxamida) etilo; un grupo que contiene P tal como un grupo 2-fosfonioetilo, grupo 2-trifenilfosfonioisopropilo y grupo 2-(trifenilfosfonio) etilo; etc.

10 Entre estos también es preferible un grupo que contiene fluorenilo, son más preferibles un grupo 9-fluorenilmetilo, un grupo 9-(2-sulfo) fluorenilmetilo y un grupo 9-(2,7-dibromo) fluorenilmetilo, y es más preferible un grupo 9-fluorenilmetilo.

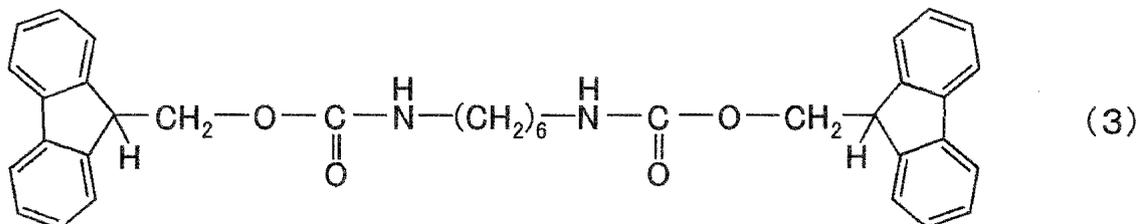
En la fórmula general (1), X¹ es un -CH₂-, -CH₂CH₂-, o un enlace químico sencillo y es preferiblemente un enlace químico sencillo.

15 Además, en la fórmula general (1), X² es -SO₂- o un enlace químico simple, preferiblemente un enlace químico simple.

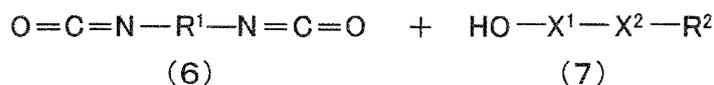
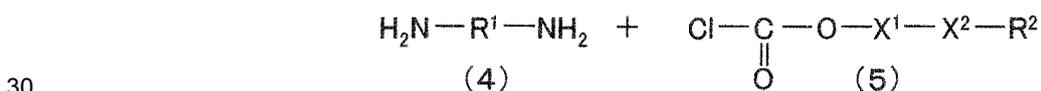
20 Es decir, como compuesto de diuretano (b) usado en la presente invención, desde el punto de vista de que la acción y el efecto de la presente invención que se hacen mucho más notables, es preferible un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2), mientras que en preferible en particular el 1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano representado por la siguiente fórmula (3).



(En la fórmula general (2), "m" es 4, 5 o 6.)



25 El compuesto de diuretano (b) usado en la presente invención, por ejemplo, puede obtenerse haciendo que un compuesto de cloroformiato representado por la siguiente fórmula general (5) reaccione con el compuesto de diamina representado por la siguiente fórmula general (4) o haciendo que un compuesto que contiene grupos hidroxilo representado por la siguiente fórmula general (7) reaccione con un compuesto de diisocianato representado por la siguiente fórmula general (6). Téngase en cuenta que, en las siguientes fórmulas generales (4) a (7), R¹, R², X¹ y X² son similares a la fórmula general (1).



35 En la composición de caucho de nitrilo utilizada en la presente invención, la cantidad del compuesto de diuretano (b) es de 5 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), preferiblemente de 6,0 a 12 partes en peso, más preferiblemente 6,5 a 10 partes en peso, preferiblemente en particular de 7,5 a 9,2 partes en peso. Tanto si la cantidad del compuesto de diuretano (b) es demasiado pequeña como si es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido termina siendo inferior en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y resistencia del conjunto a la compresión.

Acelerador de reticulación básico (c)

Además, la composición de caucho de nitrilo utilizada en la presente invención preferiblemente contiene, además de los ingredientes anteriores, un acelerador de reticulación básico (c). Al hacer que contenga un acelerador de reticulación básico (c), es posible hacer que la reticulación por el compuesto de diuretano (b) proceda más adecuadamente. Debido a esto, el efecto de la presente invención se vuelve mucho más notable.

Como ejemplos específicos del acelerador de reticulación básico (c), pueden mencionarse los aceleradores de reticulación básicos que tienen una estructura de amidina cíclica tal como 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undeceno-7 (a continuación, a veces abreviado como "DBU"), 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 y 1-etoximetil-2-metilimidazolina; aceleradores de reticulación básicos basados en guanidina tales como tetrametilguanidina, tetraetilguanidina, difenilguanidina, 1,3-di-*o*-tolilguanidina y *o*-tolilbiguanida; aceleradores de reticulación básicos basados en aldehído aminas tales como *n*-butilaldehído anilina y acetoaldehído amoniaco; dicitioalquilamina tal como dicitioalquilamina, dicitiohexilamina y dicitioheptilamina; aceleradores de reticulación básicos a base de aminas secundarias tales como *N*-metilciclopentilamina, *N*-butilciclopentilamina, *N*-heptilciclopentilamina, *N*-octilciclopentilamina, *N*-etilciclohexilamina, *N*-butilciclohexilamina, *N*-heptilciclohexilamina, *N*-octilciclooctilamina, *N*-hidroximetilciclopentilamina, *N*-hidroxibutilciclohexilamina, *N*-metoxietilciclopentilamina, *N*-etoxibutilciclohexilamina, *N*-etoxibutilciclohexilamina, *N*-metoxicarbonilbutilciclopentilamina, *N*-metoxicarbonilheptilciclohexilamina, *N*-aminopropilciclopentilamina, *N*-aminoheptilciclohexilamina, di (2-clorociclopentil) amina, y di (3-clorociclopentil) amina; etc. Entre estos también son preferibles un acelerador de reticulación básico basado en guanidina, un acelerador de reticulación básico basado en amina secundaria y un acelerador de reticulación básico que tiene una estructura de amidina cíclica, es más preferible un acelerador de reticulación básico que tiene una estructura de amidina cíclica, son más preferibles 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undeceno-7 y 1,5-diazabicyclo [4,3,0] noneno-5, y es particularmente preferible 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undeceno-7. Téngase en cuenta que el acelerador de reticulación básico que tiene una estructura de amidina cíclica puede formar una sal con un ácido carboxílico orgánico, ácido alquilfosfórico, etc. Además, el acelerador de reticulación básico a base de amina secundaria puede ser uno mezclado con un alquilenglicol o alcoholes tales como un alcohol alquílico que tiene de 5 a 20 átomos de carbono y puede ser uno que contenga además ácidos inorgánicos y/o ácidos orgánicos. Además, también es posible que el acelerador de reticulación básico a base de amina secundaria y el ácido inorgánico y/o ácido orgánico formen una sal y formen además un compuesto con el alquilenglicol.

Cuando se mezcla en el acelerador de reticulación básico (c), la cantidad en la composición de caucho de nitrilo es preferiblemente 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 preferiblemente de 0,2 a 15 partes en peso, aún más preferiblemente de 0,5 a 10 partes en peso. Al hacer que la cantidad de acelerador de reticulación básica (c) se encuentre en el intervalo anterior, es posible mejorar la capacidad de reticulación de la composición de caucho de nitrilo y aumentar aún más el efecto de la presente invención.

Además, la composición de caucho de nitrilo utilizada en la presente invención puede haberse mezclado en ella, además de lo anterior, con otros agentes de composición que se usan habitualmente en el campo del procesamiento de caucho, por ejemplo, un acelerador de reticulación distinto del acelerador de reticulación básico (c), una carga, un auxiliar de reticulación, un retardador de reticulación, un agente antienviejecimiento, un antioxidante, un fotoestabilizador, un agente de acoplamiento de silano, un inhibidor de quemaduras como una amina primaria, un plastificante, un auxiliar de procesamiento, un agente deslizante, un adhesivo, un lubricante, un agente ignífugo, un agente antifúngico, un aceptor de ácido, un agente antiestático, un agente colorante, etc. Las cantidades de estos agentes de composición no están limitadas en particular siempre que los intervalos no perjudiquen el objeto o los efectos de la presente invención. Como cantidades de estos agentes compuestos, se pueden emplear adecuadamente cantidades de acuerdo con los fines de inclusión.

Además, la composición de caucho de nitrilo utilizada en la presente invención puede contener otro caucho además del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) mencionado anteriormente en un intervalo en el que no se obstruyen los efectos de la presente invención.

Como dicho caucho, se pueden mencionar caucho acrílico, caucho de copolímero de etileno-ácido acrílico, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho de epíclorohidrina, caucho de uretano, caucho de cloropreno, caucho de silicona, caucho de flúor, caucho natural y caucho de poliisopreno, etc.

En caso de mezclar en un caucho distinto del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), la cantidad en la composición de caucho de nitrilo es preferiblemente de 30 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso o menos del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), más preferiblemente de 20 partes en peso o menos, aún más preferiblemente de 10 partes en peso o menos.

- 5 La composición de caucho de nitrilo usada en la presente invención se prepara mezclando los ingredientes anteriores en un sistema preferiblemente no acuoso. El método de preparación de la composición de caucho de nitrilo no está limitado, pero generalmente se puede preparar amasando los ingredientes que no sean el compuesto de diuretano (b) y el acelerador de reticulación, etc., inestable contra el calor mediante una máquina mezcladora como una mezcladora Bambury, un mezclador interno, o una amasadora para el amasado primario, a continuación
10 transfiere la mezcla a rodillos abiertos, etc. y se añade el compuesto de diuretano (b) y el acelerador de reticulación, etc. inestable contra el calor para el amasado secundario o puede prepararse amasando todos los ingredientes mediante rodillos abiertos.

Caucho reticulado

- 15 El caucho reticulado de la presente invención es un caucho reticulado obtenido reticulando la composición de caucho de nitrilo mencionada anteriormente.

El caucho reticulado de la presente invención tiene una resistencia a la tracción, medida en base a la norma JIS K6251, de 15 MPa o más, preferiblemente de 17 MPa o más, más preferiblemente de 19 MPa o más. Además, el caucho reticulado de la presente invención tiene un alargamiento en la rotura basado en la norma JIS K6251 del 300 % o más, preferiblemente del 350 % o más, más preferiblemente del 400 % o más. En la presente invención, al
20 usar la composición de caucho de nitrilo mencionada anteriormente y hacer que la resistencia a la tracción sea de 15 MPa o más y el alargamiento en la rotura del 300 % o más, es posible hacer que el caucho reticulado sea excelente tanto en resistencia a la fatiga por alargamiento constante como en resistencia del conjunto a la compresión. Si la resistencia a la tracción es inferior a 15 MPa o si el alargamiento en la rotura es inferior al 300 %, el caucho reticulado termina siendo inferior en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y en resistencia del conjunto a
25 la compresión. Téngase en cuenta que el límite superior de la resistencia a la tracción no está limitado en particular, pero generalmente es de 30 MPa o menos. Además, el límite superior del alargamiento en la rotura no está limitado en particular, sino que generalmente es del 600 % o menos.

El caucho reticulado de la presente invención se puede producir usando la composición de caucho de nitrilo mencionada anteriormente, moldeándolo mediante una máquina de conformación correspondiente a la forma deseada, por ejemplo, una extrusora, una máquina de moldeo por inyección, una prensa, rodillos, etc., calentándolo
30 para provocar una reacción de reticulación, y a continuación fijando la forma como caucho reticulado. En este caso, la composición puede conformarse de antemano, a continuación reticularse o puede conformarse y reticularse simultáneamente. Como método de calentamiento, puede seleccionarse adecuadamente un método general usado para reticular caucho, tal como calentamiento por prensado, calentamiento por vapor, calentamiento por horno y
35 calentamiento por aire caliente.

Téngase en cuenta que, en la presente invención, el método para hacer que la resistencia a la tracción del caucho reticulado sea de 15 MPa o más y hacer que el alargamiento en la rotura sea del 300 % o más no está limitado en particular, pero estos pueden controlarse mediante el método de ajuste de la viscosidad Mooney del polímero del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) (por ejemplo, el método de ajuste de la viscosidad Mooney del
40 polímero del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) en el intervalo mencionado anteriormente), el método de ajuste del contenido de grupos carboxilo en el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) (por ejemplo, el método de ajuste del contenido de grupos carboxilo en el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) en el intervalo mencionado anteriormente), y además el método de ajuste de las condiciones de reticulación cuando se reticula la composición de caucho de nitrilo mencionada anteriormente (tiempo de reticulación,
45 temperatura de reticulación, etc.)

Por ejemplo, como condiciones de reticulación cuando se reticula la composición de caucho de nitrilo mencionada anteriormente, aunque depende del tipo o cantidad del compuesto de diuretano (b) que se usa, el tipo o cantidad de los otros agentes de composición que se usan, etc., desde el punto de vista de hacer que la resistencia a la tracción del caucho reticulado sea de 15 MPa o más y el alargamiento en la rotura del 300 % o más, la temperatura de reticulación se encuentra preferiblemente de 120 a 200 °C, más preferiblemente de 150 a 180 °C, mientras que el tiempo de reticulación es preferiblemente de 10 a 30 minutos, más preferiblemente de 15 a 25 minutos. Además, cuando se requiere una reticulación secundaria debido a la forma, el tamaño, etc. del caucho reticulado, la temperatura de reticulación de la reticulación secundaria es preferiblemente de 100 a 200 °C, más preferiblemente de 150 a 180 °C, mientras que el tiempo de reticulación de la reticulación secundaria es preferiblemente de 2 a 48
55 horas, más preferiblemente de 4 a 24 horas.

El caucho reticulado así obtenido de la presente invención es excelente en resistencia a la fatiga por alargamiento constante y resistencia del conjunto a la compresión y puede usarse preferiblemente para aplicaciones en las que dichas propiedades son particularmente demandadas, específicamente diversas aplicaciones de mangueras tales como mangueras de combustible, mangueras de turbo aire, 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 frenos, mangueras de dirección asistida, mangueras de aire, mangueras marinas, tubos ascendentes y líneas de flujo, en particular, se puede utilizar adecuadamente para aplicaciones de manguera de combustible.

5 Ejemplos

A continuación, se darán 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. Además, las pruebas y evaluaciones se realizaron de la siguiente manera.

Índice de yodo

10 El índice de yodo del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo se midió en base a la norma JIS K 6235.

Contenido de grupos carboxilo

15 A 0,2 g de una pieza cuadrada de 2 mm de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo se le añadieron 100 ml de 2-butanona. La mezcla se agitó durante 16 horas, a continuación se añadieron 20 ml de etanol y 10 ml de agua. Mientras se agitaba, usando una solución de etanol hidratado de hidróxido de potasio 0,02 N, se realizó la valoración a temperatura ambiente usando timol ftaleína como indicador para encontrar el número de moles de grupo carboxilo con respecto a 100 g de caucho (unidades: ephr).

Composición de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo

La proporción del contenido de unidades de monómero que forman el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo se midió por el siguiente método.

20 Es decir, la proporción de contenido de las unidades de maleato de mono-n-butilo se calculó encontrando el número de moles de grupo carboxilo con respecto a 100 g del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo después de la hidrogenación mediante el método anterior de medición del "contenido de grupos carboxilo" y convirtiendo el número de moles que se encontró en la cantidad de unidades de maleato de mono-n-butilo.

25 La proporción de contenido de unidades de 1,3-butadieno (incluidas las partes hidrogenadas) se calculó midiendo el índice de yodo del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo antes de la reacción de hidrogenación por el método anterior.

La relación de contenido de las unidades de acrilonitrilo se calculó midiendo el contenido de nitrógeno en el caucho de nitrilo que contiene carboxilo después de la hidrogenación por el método Kjeldahl de acuerdo con la norma JIS K6384.

30 Viscosidad Mooney

La viscosidad Mooney (Mooney del polímero) del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo se midió de acuerdo con la norma JIS K6300 (unidades: [ML1+4, 100 °C]).

Propiedades físicas del estado original (resistencia a la tracción, alargamiento en la rotura, dureza)

35 La composición de caucho de nitrilo se puso en un molde vertical de 15 cm, una horizontal de 15 cm, una profundidad de 0,2 cm y se formó a presión a 170 °C durante 20 minutos mientras se comprime a una presión de 10 MPa para obtener caucho reticulado en forma de lámina. A continuación, el caucho reticulado obtenido se transfirió a un horno de engranajes para reticularse secundariamente a 170 °C durante 4 horas, y a continuación el caucho reticulado en forma de lámina obtenido se perforó por un cortador en forma de mancuerna tipo JIS N.° 3 para preparar una pieza de prueba. Además, la pieza de prueba obtenida se usó de acuerdo con la norma JIS K6251 para medir el caucho reticulado para la resistencia a la tracción y el alargamiento en la rotura. Además, de acuerdo con la norma JIS K6253, se usó un probador de dureza de durómetro (tipo A) para medir la dureza del caucho reticulado.

Prueba de fatiga por alargamiento constante

45 El caucho reticulado en forma de lámina obtenido de la misma manera que la evaluación anterior de las propiedades físicas del estado original se perforó por un cortador en forma de mancuerna JIS N.° 3 para preparar piezas de prueba. Además, las piezas de prueba obtenidas se probaron usando un medidor de fatiga flexible prescrito en la norma JIS K6260. Las piezas de prueba se flexionaron repetidamente a 23 °C en 300 ciclos por minuto para que las piezas de prueba recibieran un alargamiento del 0 al 100 %. Se midió el número de ciclos hasta que las piezas de prueba se rompieron. Téngase en cuenta que la prueba se realizó en cinco piezas de prueba. Como resultado de la medición se obtuvo el promedio de los resultados para las cinco piezas de prueba (número de ciclos hasta que las piezas de prueba se rompieron). Cuanto mayor sea el número de ciclos hasta la ruptura, mejor será la resistencia a la fatiga por alargamiento constante.

Conjunto de compresión (Conjunto de compresión de disco)

Usando un molde, se reticuló una composición de caucho de nitrilo presionando a una temperatura de 170 °C durante 20 minutos para obtener un diámetro de caucho reticulado en columna de 12,5 mm de altura y 12,5 mm. A continuación, el caucho reticulado obtenido se calentó en un horno de engranajes en condiciones de 170 °C durante 4 horas para provocar la reticulación secundaria y, de este modo, obtener una pieza de prueba en columna. Además, la pieza de prueba obtenida se probó de acuerdo con la norma JIS K6262 al comprimir la pieza de prueba en un 25 %, dejarla reposar en un ambiente de 150 °C durante 168 horas, a continuación medir el conjunto de compresión (conjunto de compresión de disco). Cuanto menor sea este valor, mejor será la resistencia del conjunto a la compresión.

10 Conjunto de compresión (Conjunto de compresión de junta tórica)

Usando un molde de diámetro exterior de 30 mm y un diámetro de anillo de 3 mm, se reticuló una composición de caucho de nitrilo a 170 °C durante 20 minutos mediante una presión de 10 MPa, y a continuación se reticuló secundariamente a 170 °C durante 4 horas para obtener una pieza de prueba en forma de junta tórica. Además, la pieza de prueba obtenida en forma de junta tórica se mantuvo a 150 °C durante 168 horas en un estado con la distancia entre dos superficies planas que emparedan la pieza de prueba en forma de junta tórica comprimida un 25 % en la dirección del grosor de la junta. En estas condiciones, el conjunto de compresión (conjunto de compresión de junta tórica) se midió de acuerdo con la norma JIS K6262. Cuanto menor sea este valor, mejor será la resistencia del conjunto a la compresión.

Ejemplo de síntesis 1 (Producción de caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (a-1))

En una botella de metal, se cargaron 180 partes de agua de intercambio iónico, 25 partes de una solución acuosa de una concentración de dodecilsulfonato de sodio al 10 % en peso, 37 partes de acrilonitrilo, 6 partes de maleato de mono-n-butilo y 0,75 partes de t-dodecilmercaptano (ajustador del molecular peso) en este orden. El gas interno se reemplazó con nitrógeno tres veces, y a continuación se cargaron 57 partes de 1,3-butadieno. La botella de metal se mantuvo a 5 °C, se cargó 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización), y a continuación la botella de metal se hizo girar mientras se provocaba una reacción de polimerización durante 16 horas. Después de eso, se añadió 0,1 parte de una solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % (terminador de polimerización) para detener la reacción de polimerización, el contenido de la botella de metal se transfirió a un matraz de vidrio, y a continuación se usó un evaporador rotatorio a 60 °C de temperatura del agua para eliminar los monómeros residuales a presión reducida y obtener un látex de un caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-maleato de mono-n-butilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso).

A continuación, a un autoclave se le añadió un catalizador de paladio (solución del 1 % en peso de solución de acetato de paladio y acetona e igual peso de agua de intercambio iónico mezclado) para dar un contenido de paladio de 1000 ppm con respecto al peso del caucho contenido en el látex obtenido más arriba. Se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas para obtener un látex del caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (a-1). Además, al látex obtenido, se le añadieron dos volúmenes de metanol para coagularlo, y a continuación se filtró para extraer el producto sólido (migajas). Esto se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener un caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (a-1).

El caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (a-1) tenía un índice de yodo de 10, un contenido de grupo carboxilo de $3,2 \times 10^{-2}$ ephr y una viscosidad Mooney del polímero (ML1+4, 100 °C) de 45. Además, la composición del caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (A-1) fue del 36 % en peso de unidades de acrilonitrilo, el 58,5 % en peso de unidades de butadieno (incluidas unidades hidrogenadas) y el 5,5 % en peso de unidades de maleato de mono-n-butilo.

45 **Ejemplo 1**

Usando un mezclador Bambury, a 100 partes del caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (a-1) obtenido en el Ejemplo de síntesis 1, se le añadieron 40 partes de negro de humo FEF (nombre del producto "Seast SO", fabricado por Tokai Carbon), 5 partes de trimelitato de tri-2-etilhexilo (nombre del producto "ADK Cizer C-8", fabricado por Adeka, plastificante), 1,5 partes de 4,4'-di-(α,α -dimetilbencil) difenilamina (nombre del producto "Nocrac CD", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, agente antienviejamiento), y se mezclaron 1 parte de ácido esteárico y 1 parte de éster de ácido fosfórico de polioxi-etilnalquil éter (nombre del producto "Phosphanol RL210", fabricado por Toho Chemical Industry, auxiliar de procesamiento) a 50 °C durante 5 minutos. A continuación, la mezcla obtenida se transfirió a rodillos a 50 °C y se mezclaron 8,3 partes de 1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano (compuesto representado por la fórmula anterior (3)) y 4 partes de 1,8-diazabicyclo [5,4,0]-undeceno-7 (DBU) (nombre del producto "RHENOGRAN XLA-60 (GE2014)", fabricado por RheinChemie, DBU al 60 % (incluida la parte que forma dialquil difosfato de zinc), acelerador de reticulación básico) y se amasaron para obtener la composición de caucho de nitrilo.

Además, usando la composición de caucho de nitrilo obtenida, se usaron los métodos mencionados anteriormente

para realizar pruebas y mediciones de un estado original de propiedades físicas (resistencia a la tracción, alargamiento en la rotura y dureza), prueba de fatiga por alargamiento constante y conjunto de compresión (conjunto de compresión de disco y conjunto de compresión de junta tórica). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

- 5 Excepto por el cambio de la cantidad de 1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano de 8,3 partes a 6,6 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo y se siguieron los mismos procedimientos para probar y evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

- 10 Excepto por el cambio de la cantidad de 1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano de 8,3 partes a 10 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo y se siguieron los mismos procedimientos para probar y evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

- 15 Excepto por el cambio de la cantidad del 1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano de 8,3 partes a 4 partes y el cambio de la cantidad de 1,8-diazabicyclo [5,4,0]-undeceno-7 (DBU) de 4 partes a 1 parte, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo y se siguieron los mismos procedimientos para probarla y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

- 20 Excepto por el uso, como agente de reticulación, en lugar de 8,3 partes de 1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano, de 2,4 partes de carbamato de hexametilendiamina (nombre del producto "Diak#1", fabricado por Dupont), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo y se siguieron los mismos procedimientos para probarla y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

- 25 Excepto por el uso, como agente de reticulación, en lugar de 8,3 partes de 1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano, 1,2 partes de carbamato de hexametilendiamina (nombre del producto "Diak#1", fabricado por Dupont), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo y se siguieron los mismos procedimientos para probarla y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tabla 1

	Ejemplos			Ejemplos comparativos		
	1	2	3	1	2	3
Composición de composición de caucho de nitrilo						
Caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a-1)	100	100	100	100	100	100
Negro de humo FEF	40	40	40	40	40	40
Trimelitato de tri-2-etilhexilo	5	5	5	5	5	5
4,4'-di-(α , α -dimetilbencil) difenilamina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1
1,6-bis [(9-fluorenilmetil) carbamato] hexano	8,3	6,6	10	4		
Carbamato de hexametilendiamina					2,4	1.2
1,8-diazabicyclo [5,4,0]-undeceno-7 60 % producto	4	4	4	1	4	4
Resistencia a la tracción	21	21	20	10	20	10
Alargamiento en la rotura	420	450	400	600	240	450
Dureza (Duro A)	69	69	69	68	69	66
Prueba de fatiga por alargamiento constante (ciclos hasta la rotura) *	100.000 ciclos o más	100.000 ciclos o más	100.000 ciclos o más	100.000 ciclos o más	11.000	100.000 ciclos o más
Conjunto de compresión (forma de disco)	16	17	17	25	13	25
Conjunto de compresión (forma de junta tórica)	36	37	36	45	36	50
* Prueba de fatiga por alargamiento constante (cortador en forma de mancuerna n.º 3, alargamiento 100 %, 300 rpm, 23 °C, n = 5 promedio)						

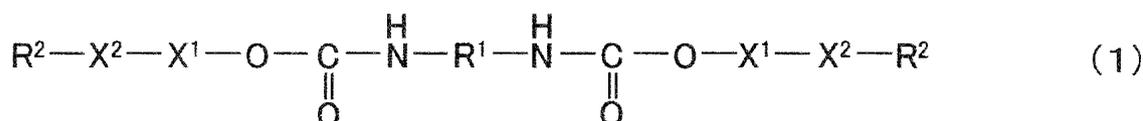
5 Como se muestra en la Tabla 1, el caucho reticulado que se obtuvo reticulando una composición de caucho de nitrilo que comprende un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) con un índice de yodo de 120 en el que una cantidad predeterminada de compuesto de diuretano (b) se mezcló y que tenía una resistencia a la tracción, medida en base a la norma JIS K6251, de 15 MPa o más y un alargamiento en la rotura, medido en base a la norma JIS K6251, del 300 % o más, tuvo varios ciclos hasta la rotura en una prueba de fatiga por alargamiento constante de más de 100.000 ciclos en cada caso, fue excelente en resistencia a la fatiga por alargamiento constante, fue baja tanto en el conjunto de compresión de disco como en el conjunto de compresión de junta tórica, y fue excelente en la resistencia del conjunto a la compresión (Ejemplos 1 a 3).

10 Por otro lado, si la cantidad del compuesto de diuretano (b) es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido era inferior en la resistencia del conjunto a la compresión (Ejemplo comparativo 1).

15 Además, cuando, como agente de reticulación, se usa el carbamato de hexametildiamina en lugar del compuesto de diuretano (b), si la cantidad es relativamente mayor, el número de ciclos hasta la rotura en una prueba de fatiga por alargamiento constante se volvió inferior a 100.000 y la resistencia a la fatiga por alargamiento constante se volvió inferior (Ejemplo comparativo 2). Además, si la cantidad es relativamente pequeña, la resistencia a la tracción se hizo baja y la resistencia del conjunto a la compresión se hizo inferior (Ejemplo comparativo 3). Téngase en cuenta que, por ejemplo, en el Ejemplo comparativo 2, la cantidad de uso de carbamato de hexametildiamina se compone de 2,4 partes, esta cantidad se puede hacer que tenga el mismo alcance que en el Ejemplo 1 cuando se considera la relación de estructuras de aminas que exhiben acción como agente de reticulación.

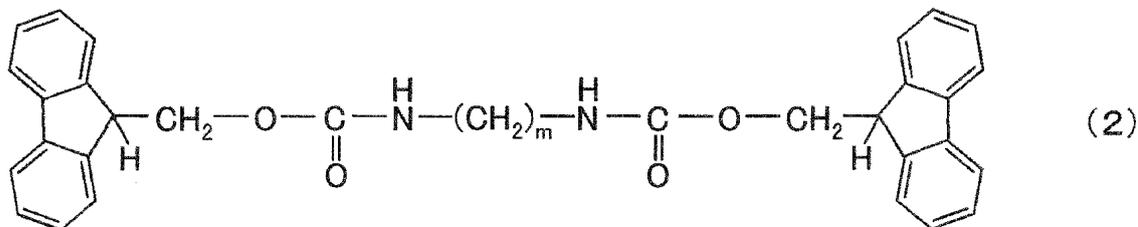
REIVINDICACIONES

1. Un caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de una composición de caucho de nitrilo, en el que la composición de caucho de nitrilo contiene un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) con un índice de yodo de 120 o menor y un compuesto de diuretano (b) representado por lo siguiente fórmula general (1), el contenido del compuesto de diuretano (b) en la composición de caucho de nitrilo que es de 5 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a), y la resistencia a la tracción del caucho reticulado basada en la norma JIS K6251 que es de 15 MPa o más y el alargamiento en la rotura del caucho reticulado basado en la norma JIS K6251 que es del 300 % o más:



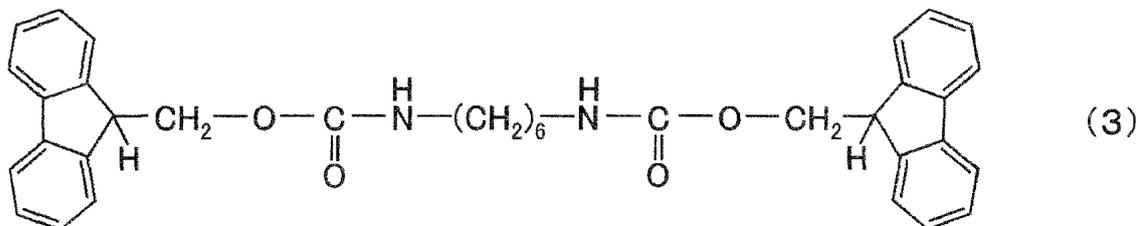
- 10 en donde, en la fórmula general (1), R^1 es un grupo alquileo alifático bivalente lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo alicíclico bivalente o un grupo aromático bivalente, R^2 es un grupo que da una diamina por ruptura mediante la acción de un compuesto básico cuando se forma una estructura de carbamato, X^1 es $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, o un enlace químico sencillo, y X^2 es $-\text{SO}_2-$ o un enlace químico sencillo.

- 15 2. El caucho reticulado según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diuretano (b) es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):



en donde, en la fórmula general (2), "m" es 4, 5 o 6.

3. El caucho reticulado según la reivindicación 2, en el que el compuesto de diuretano (b) es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3):



- 20 4. El caucho reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) contiene del 10 al 60 % en peso de unidades de monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado, del 0,1 al 20 % en peso de unidades monoméricas que contienen grupos carboxilo, y del 20 al 89,9 % en peso de unidades monoméricas de dieno conjugado (incluidas también las partes hidrogenadas).
- 25 5. El caucho reticulado según la reivindicación 4, en el que las unidades de monómero que contienen grupos carboxilo son unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado.
6. El caucho reticulado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que un contenido del grupo carboxilo en el caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a) es de 5×10^{-4} a 5×10^{-1} ephr.
- 30 7. El caucho reticulado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el contenido del compuesto de diuretano (b) en la composición de caucho de nitrilo es de 6,0 a 12 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo (a).
8. El caucho reticulado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición de caucho de nitrilo contiene además un acelerador de reticulación básico (c).
9. Una manguera que comprende un caucho reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.