

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 062**

51 Int. Cl.:

C08L 15/00 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2014 PCT/JP2014/081183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15080130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2014 E 14866001 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3075776**

54 Título: **Composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo y caucho reticulado**

30 Prioridad:

28.11.2013 JP 2013245735

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

15.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INOUE, SAYAKA y
NAKASHIMA, TOMONORI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 754 062 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo y caucho reticulado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo, que tiene excelente velocidad de vulcanización y que proporciona caucho reticulado con excelente resistencia al calor y resistencia al frío, y a caucho reticulado obtenido por la reticulación de esta composición.

Técnica antecedente

10 En el pasado, como un caucho excelente en resistencia al aceite, resistencia al calor y resistencia al ozono, se ha conocido un caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (también denominado "caucho de nitrilo altamente saturado" que incluye caucho de nitrilo hidrogenado). En forma reticulada, se está utilizando como material para correas, mangueras, juntas, empaquetaduras, sellos de aceite y otros diversos productos de caucho para uso en automóviles. En los últimos años, los motores de los automóviles se han hecho cada vez de menor tamaño y de mayor rendimiento. Para hacer frente a tal situación, se busca una mejora adicional en la resistencia al calor del caucho copolímero altamente saturado que contiene el grupo nitrilo utilizado para tal fin. Además, recientemente, el material se ha utilizado cada vez más en áreas frías tal como el norte de Europa y Rusia. Se ha buscado una mayor mejora de la resistencia al frío.

15 A diferencia de esto, el Documento de Patente 1 desvela una composición de caucho con mejor resistencia al frío que comprende un caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo que tiene contenidos de unidades de monómero unidas en la cadena de copolímero de (1) unidades de monómero a base de nitrilo insaturado: 10 a 40% en peso, (2) unidades de monómero a base de éster de ácido carboxílico insaturado: 1 a 40% en peso, (3) unidades de monómero a base de dieno conjugado: 20% en peso o menos, y (4) unidades de monómero a base de dieno conjugado hidrogenado: en balance, el total de las unidades de monómero (1) y las unidades de monómero (2) es de 30 a 50% en peso y el total de las unidades de monómero (3) y las unidades de monómero (4) es de 50 a 70% en peso, y de agentes de formación de compuestos.

25 Sin embargo, el caucho reticulado obtenido usando la composición de caucho desvelada en dicho Documento de Patente 1 mejora considerablemente la resistencia al frío, pero no lo suficiente en cuanto a la resistencia al calor. Se desea una mejora mucho mayor de la resistencia al calor y la resistencia al frío.

Documentos de la técnica anterior

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa Núm. 63-95242A

Divulgación de la presente invención

30 Problemas a resolver por la presente invención

La presente invención se realizó en consideración de tal situación real y tiene como objeto proporcionar una composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo, que tiene excelente velocidad de vulcanización y proporcionar caucho reticulado con excelente resistencia al calor y resistencia al frío y proporcionar caucho reticulado obtenido por reticulación de dicha composición.

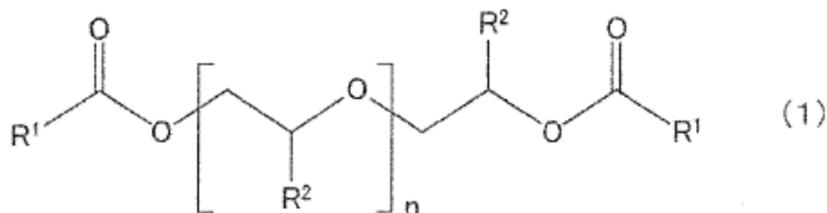
35 Medios para resolver los problemas

Los inventores se involucraron en una investigación intensiva para resolver el problema anterior y, como resultado, se ha descubierto que al usar un caucho que contiene unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico) como el caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo, y al combinarlo con un plastificante a base de éster de poliéter que tiene una unidad estructural compuesta de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos, la composición de caucho obtenida es de excelente velocidad de vulcanización y puede proporcionar caucho reticulado de excelente resistencia al calor y resistencia al frío, y de este modo se ha completado la presente invención.

45 Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene un grupo nitrilo que comprende un caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (A) que tiene unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y unidades de monómero de éster de ácido (met)acrílico y que tiene un índice de yodo de 120 o menos y un plastificante a base de éster de poliéter (B) que tiene una unidad estructural compuesta de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos.

Preferentemente, el plastificante a base de éster de poliéter (B) tiene un peso molecular de 600 a 5000.

Preferentemente, el plastificante a base de éster de poliéter (B) es un compuesto expresado por la siguiente fórmula general (1):



en la que, en la anterior fórmula general (1), R¹ indica, respectivamente de manera independiente, un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₃₅₀, R² indica, respectivamente de manera independiente, un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₃₅₀, y "n" indica un número entero de 3 a 100.

- 5 Preferentemente, el plastificante a base de éster de poliéter (B) tiene una viscosidad de 15 a 200 mPa·s/25 °C, un punto de solidificación de 10 a -20 °C, y un valor de SP de 7 a 11 (cal/cm³)^{1/2}.

Preferentemente, un contenido del plastificante a base de éster de poliéter (B) es 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A).

- 10 Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho reticulable obtenida mediante la mezcla de un agente de reticulación en cualquiera de las composiciones de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona caucho reticulado obtenido por la reticulación de la composición de caucho reticulable anterior.

Efectos de la presente invención

- 15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos, que tiene excelente velocidad de vulcanización y que proporciona caucho reticulado con excelente resistencia al calor y resistencia al frío y proporciona caucho reticulado obtenido por reticulación de la composición y que tiene excelente resistencia al calor y resistencia al frío.

Descripción de realizaciones

- 20 Composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo

La composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo de la presente invención es una composición que contiene un caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (A) que tiene unidades de monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado y unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico) y que tiene un índice de yodo de 120 o menos, y un plastificante a base de éster de poliéter (B) que tiene una unidad estructural compuesta de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos.

25

Caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (A)

El caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (A) usado en la presente invención (en adelante, a menudo denominado "caucho de nitrilo altamente saturado (A)") es el caucho que tiene unidades de monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado y unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico) y que tiene un índice de yodo de 120 o menos.

30

El monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado que forma las unidades de monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado no está particularmente limitado a condición de que sea un compuesto α,β-etilénicamente insaturado que tiene un grupo nitrilo. Por ejemplo, se pueden mencionar acrilonitrilo; α-cloroacrilonitrilo, α-bromoacrilonitrilo, y otros α-halogenoacrilonitrilos; metacrilonitrilo y otros α-alquilacrilonitrilos, etc. Los monómeros de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado se pueden usar como un solo tipo único o como una pluralidad de tipos en conjunto. También entre estos es preferente acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

35

El contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado es preferentemente de 5 a 50% en peso con respecto a las unidades de monómero totales que forman el caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente 10 a 40% en peso, más preferentemente 10 a 30% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, es probable que el caucho reticulado obtenido tenga una resistencia al aceite disminuida, mientras que a la inversa, si es demasiado grande, existe la posibilidad de que tenga una resistencia al frío disminuida.

40

El monómero del éster de ácido met(acrílico) que forma las unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico) (que significa "unidades de monómero de éster de ácido acrílico y/o unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico)",

siendo lo mismo a continuación) no está particularmente limitado a condición de que sea un éster de un ácido (met)acrílico. Por ejemplo, se pueden mencionar acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y otros ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico que tienen grupos alquilo C₁ a C₁₈; acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxietilo y otros ésteres de alcoxilalquilo de ácido (met)acrílico que tienen grupos alcoxilalquilo C₂ a C₁₂; acrilato de α-cianoetilo, metacrilato de α-cianoetilo, metacrilato de α-ciano-butilo y otros ésteres de cianoalquilo de ácido (met)acrílico que tienen grupos cianoalquilo C₂ a C₁₂; acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y otros ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico que tienen grupos hidroxialquilo C₁ a C₁₂; etc. Los monómeros de éster de ácido (met)acrílico se pueden usar como un solo tipo único o como una pluralidad de tipos en conjunto. También entre estos, debido a que el efecto de la mejora de la resistencia al frío del caucho reticulado obtenido es grande, son preferentes los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico que tienen grupos alquilo de C₁ a C₁₈, son más preferentes los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico que tienen grupos alquilo de C₂ a C₈, y es preferente en particular el acrilato de n-butilo.

El contenido de las unidades de monómero de éster de ácido (met)acrílico es de 20 a 50% en peso con respecto a las unidades de monómero totales que forman el caucho de nitrilo altamente saturado (A). Si el contenido de las unidades de monómero de éster de ácido (met)acrílico es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido puede tener una resistencia al frío disminuida, mientras que, por el contrario, si es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido puede tener una resistencia al aceite disminuida.

Además, el caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención contiene preferentemente, además de las unidades de monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado y unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico) anteriores, unidades de monómero de dieno y/o unidades de monómero de α-olefina. Debido a esto, el caucho reticulado obtenido se puede mejorar en su elasticidad.

Como ejemplos específicos del monómero de dieno que forma las unidades de monómero de dieno, se pueden mencionar 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y otros monómeros de dieno conjugados C₄ o más; 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno y otros monómeros de dieno no conjugados C₅ a C₁₂; etc. Entre estos, es preferente un monómero de dieno conjugado, mientras que es más preferente 1,3-butadieno.

Como el monómero de α-olefina que forma las unidades de monómero de α-olefina, es preferente uno de C₂ a C₁₂, específicamente se pueden mencionar etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno.

Cuando se fabrica el caucho de nitrilo altamente saturado (A) de modo que contenga unidades de monómero de dieno y/o unidades de monómero de α-olefina, su relación de contenido es preferentemente de 35 a 94% en peso con respecto al caucho de nitrilo altamente saturado (A) como una totalidad, más preferentemente de 40 a 80% en peso, más preferentemente de 40 a 70% en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de dieno y/o unidades de monómero de α-olefina es demasiado pequeño, es probable que el caucho reticulado obtenido tenga disminuida su elasticidad en cuanto al caucho, mientras que, por el contrario, si es demasiado grande, pueden verse afectadas la resistencia al calor y la estabilidad a la resistencia química.

Además, el caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención puede incluir unidades de otro monómero capaz de copolimerizarse con el monómero de nitrilo α,β-etilénicamente insaturado, monómero del éster de ácido (met)acrílico, monómero de dieno y/o un monómero de α-olefina. Como tal otro monómero, se pueden ilustrar un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado, un monómero de diéster de ácido dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado, un monómero de ácido monocarboxílico α,β-etilénicamente insaturado, un monómero de ácido carboxílico polivalente α,β-etilénicamente insaturado, monómero de anhídrido de ácido carboxílico polivalente insaturado α,β-etilénicamente insaturado, monómero de vinilo aromático, monómero de vinilo que contiene flúor, agente antienviejamiento copolimerizable, etc.

Como el monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado, se pueden mencionar por ejemplo, maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo, maleato de mono-n-butilo y otros ésteres de monoalquilo de ácido maleico; maleato de monociclopentilo, maleato de monociclohexilo, maleato de monocicloheptilo y otros ésteres de monocicloalquil de ácido maleico; maleato de monometilciclopentilo, maleato de monoetilciclohexilo y otros ésteres de monoalquilocicloalquilo de ácido maleico; fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo, fumarato de mono-n-butilo y otros ésteres de monoalquilo de ácido fumárico; fumarato de monociclopentilo, fumarato de monociclohexilo, fumarato de monocicloheptilo y otros ésteres de monocicloalquilo de ácido fumárico; fumarato de monometilciclopentil, fumarato de monoetilciclohexilo y otros ésteres de monoalquilocicloalquilo de ácido fumárico; citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo, citraconato de mono-n-butilo y otros ésteres de monoalquilo de ácido citracónico; citraconato, de monociclopentilo, citraconato de monociclohexilo, citraconato de monocicloheptilo y otros monocicloalquil ésteres de ácido citracónico; citraconato de monometilciclopentil, citraconato de monoetilciclohexilo y otros ésteres de monoalquilocicloalquilo de ácido citracónico; itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo, itaconato de mono-n-butilo y otros monoalquil ésteres de ácido itacónico; itaconato de monociclopentilo, itaconato de monociclohexilo, itaconato de monocicloheptilo y otros ésteres de monocicloalquilo de ácido itacónico; itaconato de monometilciclopentilo, itaconato de monoetilciclohexilo y otros ésteres de monoalquilocicloalquilo de ácido itacónico; etc.

5 Como el monómero de diéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, se pueden mencionar por ejemplo, maleato de dimetilo, maleato de di-n-butilo y otros ésteres de dialquilo de ácido maleico; fumarato de dimetilo, fumarato de di-n-butilo y otros ésteres de dialquilo del ácido fumárico; maleato de dicitolopentilo, maleato de dicitolohexilo y otros ésteres de dicitolualquilo de ácido maleico; fumarato de dicitolopentilo, fumarato de dicitolohexilo y otros ésteres de dicitolualquilo de ácido fumárico; itaconato de dimetilo, itaconato de di-n-butilo y otros ésteres de dialquilo de ácido itacónico; itaconato de dicitolohexilo y otros ésteres de dicitolualquilo de ácido itacónico; etc.

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

10 Como el monómero de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado, se pueden mencionar ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, etc.

Como el monómero de anhídrido de ácido carboxílico polivalente α,β -etilénicamente insaturado, se puede mencionar anhídrido maleico, etc.

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

15 Como el monómero de vinilo que contiene flúor, se pueden mencionar fluoroetilvinil éter, fluoropropilvinil éter, o-trifluorometil estireno, pentafluorobenzoato de vinilo, difluoroetileno, tetrafluoroetileno, etc.

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

20 Estos otros monómeros copolimerizables se pueden usar como una pluralidad de tipos en conjunto. El contenido de las otras unidades de monómero es preferentemente de 50% en peso o menos con respecto a las unidades de monómero totales que forman el caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente 40% en peso o menos, más preferentemente 10% en peso o menos.

25 El caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención tiene un índice de yodo de 120 o menos, preferentemente 80 o menos, más preferentemente 25 o menos, más preferentemente 20 o menos. Si el caucho de nitrilo altamente saturado (A) tiene un índice de yodo demasiado alto, el caucho reticulado obtenido puede tener resistencia al calor y al ozono disminuida.

30 El caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención tiene una viscosidad Mooney de polímero (ML_{1+4} , 100 °C) preferentemente de 15 a 200, más preferentemente de 20 a 150, más preferentemente de 30 a 120. Si el caucho de nitrilo altamente saturado (A) tiene una viscosidad Mooney de polímero demasiado baja, el caucho reticulado obtenido puede tener propiedades mecánicas disminuidas, mientras que, por el contrario, si es demasiado alta, la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene el grupo nitrilo puede tener maleabilidad disminuida.

35 Además, el procedimiento de producción del caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, el procedimiento de copolimerización de un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, monómero de éster de ácido (met)acrílico, monómero de dieno y/o monómero de α -olefina y otro monómero capaz de copolimerizarse con estos añadido de acuerdo con las necesidades es conveniente y preferente. Como procedimiento de polimerización, se puede usar cualquiera de los procedimientos conocidos de polimerización en emulsión, procedimiento de polimerización en suspensión, procedimiento de polimerización en masa y procedimiento de polimerización en solución, pero debido a la facilidad de control de la reacción de polimerización, es preferente el procedimiento de polimerización en emulsión. Cabe señalar que, cuando el copolímero obtenido por la copolimerización tiene un índice de yodo mayor que 120, el copolímero también se puede hidrogenar (reacción por hidrogenación). En este caso, el procedimiento de hidrogenación no está particularmente limitado. Se puede emplear un procedimiento conocido.

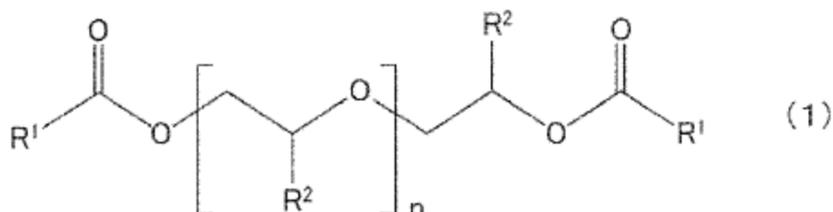
Plastificante a base de éster de poliéter (B) que tiene una unidad estructural compuesta de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos

45 El plastificante a base de éster de poliéter (B) que tiene una unidad estructural compuesto de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos en la presente invención (en adelante, a menudo denominado "plastificante a base de éster de poliéter (B)") no está particularmente limitado a condición de que sea un compuesto que tenga una unidad estructural compuesta de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos y que tenga una estructura de éster. En la presente invención, mediante la mezcla del plastificante a base de éster de poliéter (B) en el caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (A) mencionado anteriormente, es posible fabricar la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo con excelente velocidad de vulcanización y, también, proporcionar un caucho reticulado con excelente resistencia al calor y resistencia al frío.

50 El plastificante a base de éster de poliéter (B) usado en la presente invención puede ser cualquier compuesto que tiene una unidad estructural compuesta de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos y que tienen una estructura de éster, pero es preferente un compuesto de un peso molecular de 600 a 5000, es más preferente un

compuesto de peso molecular de 600 a 2000, y es particularmente preferente un compuesto de un peso molecular de 600 a 1000. Mediante el uso de un compuesto con un peso molecular en el intervalo anterior, el efecto de adición del plastificante a base de éster de poliéter (B), es decir, se pueden hacer más notables el efecto de mejora de la velocidad de vulcanización, y el efecto de mejora de la resistencia del calor y resistencia al frío.

- 5 Además, como el plastificante a base de éster de poliéter (B) usado en la presente invención, se puede mencionar adecuadamente un compuesto expresado por la siguiente fórmula general (1).



- 10 En la fórmula general (1) anterior, R¹, respectivamente de manera independiente, es un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₃₅₀, preferentemente un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₁₀₀, en particular preferentemente un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₆₀. R², respectivamente de manera independiente, es un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₃₅₀, preferentemente un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₁₀₀, en particular preferentemente un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₆₀. Además, "n" es un número entero de 3 a 100, preferentemente un número entero de 3 a 50, en particular preferentemente un número entero de 3 a 20.

- 15 Cabe señalar que el compuesto expresado por la fórmula general (1) anterior se puede producir, por ejemplo, mediante la obtención de un polímero del óxido de alquileo correspondiente y la reacción de los grupos hidroxilo finales del polímero obtenido y el ácido carboxílico correspondiente para la esterificación.

- 20 Además, como el plastificante a base de éster de poliéter (B) usado en la presente invención, desde el punto de vista de la capacidad de aumentar más el efecto de adición, es necesario un compuesto en el que la viscosidad, punto de solidificación, y el valor de SP están dentro de los siguientes intervalos. Es decir, la viscosidad es de 15 a 200 mPa·s/25 °C, preferentemente 30 a 200 mPa·s/25 °C, más preferentemente 50 a 120 mPa·s/25 °C. El punto de solidificación es de 10 a -20 °C, preferentemente 0 a -20 °C, más preferentemente -2 a -15 °C. Además, el valor de SP (parámetro de solubilidad) es de 7 a 11 (cal/cm³)^{1/2}, preferentemente 8 a 10 (cal/cm³)^{1/2}.

- 25 En la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo de la presente invención, la cantidad del plastificante a base de éster de poliéter (B) es preferentemente de 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente de 2 a 20 partes en peso, aún más preferentemente de 5 a 15 partes en peso. Si la cantidad del plastificante a base de éster de poliéter (B) es demasiado pequeña, el efecto de adición, es decir, el efecto de mejora de la velocidad de vulcanización, y el efecto de mejora de la resistencia al frío y resistencia al calor es difícil de obtener, mientras que, si es demasiado grande, puede disminuir la resistencia a la tracción.

Composición de caucho reticulable

- 35 La composición de caucho reticulable de la presente invención se obtiene mediante la mezcla de un agente de reticulación en la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo anteriormente mencionada que contiene el caucho de nitrilo altamente saturado (A) y plastificante a base de éster de poliéter (B). El agente de reticulación no está particularmente limitado, pero se puede mencionar un agente de reticulación a base de azufre o agente de reticulación de peróxido orgánico. También entre estos es preferente un agente de reticulación de peróxido orgánico.

- 40 Como los agentes de reticulación a base de azufre, se pueden mencionar azufre en polvo, flor de azufre, azufre precipitado, azufre coloidal, azufre tratado en superficie, azufre insoluble y otros azufres; cloruro de azufre, dicloruro de azufre, disulfuro de morfolina, disulfuro de alquilfenol, disulfuro de dibenzotiazilo, N,N'-ditio-bis(hexahidro-2H-azepina-2), polisulfuro que contiene fósforo, polisulfuro de alto peso molecular y otros compuestos que contienen azufre; disulfuro de tetrametil tiuram, ditiocarbamato de dimetil selenio, 2-(4'-morfolinoditio)benzotiazol y otros compuestos donantes de azufre; etc. Estos se pueden usar como un solo tipo único o como una pluralidad de tipos en conjunto.

- 45 Como el agente de reticulación de peróxido orgánico, se pueden mencionar peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilcumilo, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3-trimetilciclohexano, 4,4-bis(t-butilperoxi)-n-butilvalerato, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexina-3, 1,1-di-t-butilperoxi-3,5,5-trimetilciclohexano, peróxido de p-clorobenzoilo, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, benzoato de t-butilperoxi, etc. Entre estos, es Preferente el 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno. Estos se pueden usar como un solo

tipo único o como una pluralidad de tipos en conjunto.

En la composición de caucho reticulable de la presente invención, el contenido del agente de reticulación no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente de 1 a 10 partes en peso, en particular preferentemente de 1 a 5 partes en peso.

Otros agentes de formación de compuestos, etc.

Además, la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo y la composición de caucho reticulable de la presente invención pueden contener agentes de formación de compuestos que se usan para caucho general de acuerdo con la necesidad, tal como un retardador de la reticulación, agente antienviejimiento, material de carga, agente de refuerzo, agente deslizante, adhesivo, lubricante, auxiliar de procesamiento, retardante de llama, agente antifúngico, agente antiestático, agente colorante u otros aditivos. Las cantidades de estos agentes de formación de compuestos no están particularmente limitadas a condición de que un intervalo no afecte el efecto de la presente invención. Las cantidades correspondientes al objeto se pueden mezclar adecuadamente.

Como el agente antienviejimiento, se puede usar un agente antienviejimiento a base de fenol, a base de amina, a base de bencimidazol, a base de ácido de fósforo u otro. Como compuestos a base de fenol, se pueden mencionar 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol), etc., como aquellos a base de amina, 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, etc., como aquellos a base de bencimidazol, se pueden mencionar 2-mercaptobencimidazol, sales de 2-mercaptobencimidazol zinc, etc. Estos se pueden usar como un solo tipo único o como una pluralidad de tipos en conjunto.

Además, como el material de carga, se pueden mencionar negro de carbón, sílice, carbonato de calcio, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de calcio, óxido de magnesio, fibras cortadas y (met)acrilato de zinc, (met)acrilato de magnesio y sales de metal de ácido carboxílico etilénicamente insaturadas, etc.

Además, la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo y la composición de caucho reticulable de la presente invención también puede contener un caucho diferente del caucho de nitrilo altamente saturado (A) en un intervalo en el que los efectos de la presente invención no son afectados. El caucho diferente al caucho de nitrilo altamente saturado (A) no está particularmente limitado, pero se pueden mencionar caucho acrílico, caucho copolímero de etileno-ácido acrílico, fluorocaucho, caucho copolímero de estireno-butadieno, caucho copolímero de etileno-propileno, caucho copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho natural y caucho de poliisopreno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, etc. Cabe señalar que, la cantidad en el caso de la mezcla de un caucho diferente al caucho de nitrilo altamente saturado (A) es preferentemente de 100 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A) más preferentemente de 50 partes en peso o menos, particularmente preferentemente de 30 partes en peso o menos.

La composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo y la composición de caucho reticulable de la presente invención se preparan mediante la mezcla de los ingredientes anteriores en preferentemente un sistema no acuoso. El procedimiento de preparación de la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo y la composición de caucho reticulable de la presente invención no está particularmente limitado, pero la composición generalmente se prepara mediante el amasado de los ingredientes diferentes al agente de reticulación e ingredientes inestables al calor (por ejemplo, auxiliar de reticulación, etc.) mediante un mezclador Banbury, mezclador interno, amasadora u otro mezclador mediante amasado primario, después por la transferencia de la mezcla a los rodillos, etc., la adición del agente de reticulación e ingredientes inestables contra el calor, y el amasado por amasado secundario.

Caucho reticulado

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

El caucho reticulado de la presente invención se puede producir usando la composición de caucho reticulable de la presente invención y, por ejemplo, mediante su moldeado con una máquina de moldeado correspondiente a la forma deseada, tal como un extrusor, máquina de moldeado por inyección, prensa, rodillos, etc., y por el calentamiento para una reacción de reticulación para fijar la forma como un producto reticulado. En este caso, se puede reticular después del moldeado por adelantado o se puede reticular simultáneamente con el moldeado. La temperatura de moldeado normalmente es de 10 a 200 °C, preferentemente de 25 a 120 °C. La temperatura de reticulación normalmente es de 100 a 200 °C, preferentemente de 130 a 190 °C, mientras que el tiempo de reticulación es normalmente de 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 2 minutos a 1 hora.

Además, de acuerdo con la forma, tamaño, etc., del caucho reticulado, a menudo, incluso si la superficie está reticulada, la parte interior no está lo suficientemente reticulada, por lo que es posible calentar aún más el caucho para la reticulación secundaria.

Como el procedimiento de calentamiento, se puede seleccionar adecuadamente el calentamiento por presión, calentamiento por vapor, calentamiento por horno, calentamiento por aire caliente u otros procedimientos generales que se usan para reticular el caucho.

5 El caucho reticulado así obtenido de la presente invención se obtiene usando la composición de caucho reticulable obtenida mediante la mezcla del agente reticulante en la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene el grupo nitrilo de la presente invención, por lo que tiene excelente resistencia al calor y resistencia al frío.

Por este motivo, el caucho reticulado de la presente invención se puede usar para juntas tóricas, empaquetaduras, diafragmas, sellos de aceite, sellos de eje, sellos de cojinetes, sellos de cabeza de pozo, sellos de compresor de aire, sellos para sellar en freón o fluorohidrocarburos o dióxido de carbono que se usa para compresores para dispositivos de enfriamiento para aires acondicionados o máquinas de refrigeración de sistemas de aire acondicionado, sellos para sellar en dióxido de carbono supercrítico o dióxido de carbono subcrítico que se usa para los medios de lavado en lavado de precisión, sellos para dispositivos de rodillos (cojinetes de rodillo, unidades de cubo automotrices, bombas de agua automotrices, dispositivos de guía lineal y tornillos esféricos, etc.), válvulas y asientos de válvulas, BOP (válvulas de seguridad), vejigas y otros diversos miembros de sellado; juntas del colector de admisión que están unidas en las partes de conexión de los colectores de admisión y las tapas de cilindro, juntas de la tapa de cilindro que están unidas en las partes de conexión de bloques de cilindro y tapas de cilindro, juntas de la tapa de balancines que están unidas en las partes de conexión de las tapas de balancines y las tapas de cilindro, juntas del cárter de aceite que están unidas en las partes de conexión del cárter de aceite y los bloques de cilindros o las cajas de transmisión, juntas de uso del separador de celdas de combustible que están unidas entre pares de celdas de unidades a horcajadas de las carcasas provistas de electrodos positivos, placas de electrolitos y electrodos negativos, juntas de uso de la tapa superior para unidades de disco duro y otros diversos tipos de juntas; rodillos de uso en impresión, rodillos de uso en fabricación de hierro, rodillos de uso en fabricación de papel, rodillos de uso industrial, rodillos de uso en equipos de oficina y otros diversos tipos de rodillos; correas planas (correas planas con núcleo de película, correas planas de cordón, correas planas laminadas, correas planas de un solo tipo, etc.), correas en V (correas en V envueltas, correas en V de borde bajo, etc.), correas en V acanaladas (correas acanaladas en V simples, correas acanaladas en V dobles, correa acanalada en V envuelta, correas acanaladas en V con soporte de caucho, correas acanaladas en V con dientes superiores, etc.), correas de uso CVT, correas de distribución, correas dentadas, correas transportadoras y otros varios tipos de correas; mangueras de combustible, mangueras de turbo, mangueras de aceite, mangueras de radiador, mangueras de calentador, mangueras de agua, mangueras de freno de vacío, mangueras de control, mangueras de aire acondicionado, mangueras de freno, mangueras de dirección asistida, mangueras de aire, mangueras marinas, elevadores, líneas de flujo y otros diversos tipos de mangueras; funda CVJ, funda de eje propulsor, fundas de junta de velocidad constante, fundas de cremallera y piñón, y otros tipos de fundas; materiales de amortiguación, amortiguadores dinámicos, acoplamientos de caucho; resortes neumáticos, amortiguadores de choque y otras partes de caucho de miembros atenuantes; cubiertas antipolvo, elementos interiores de automóviles, neumáticos, cables cubiertos, suelas de zapatos, protectores de ondas electromagnéticas, aglutinantes para placas de circuitos impresos flexibles u otros aglutinantes, separadores de celdas de combustible y también otras aplicaciones amplias en los campos de productos cosméticos y farmacéuticos, campos que entran en contacto con alimentos, campo de la electrónica y otras aplicaciones de amplia gama.

Ejemplos

40 A continuación, se presentan ejemplos y ejemplos comparativos para explicar específicamente la presente invención, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos. Cabe señalar que a continuación, a menos que se indique lo contrario, las "partes" se basan en peso. Además, las pruebas y evaluaciones se basaron en lo siguiente.

Las relaciones de contenido de las unidades de monómero que forman el caucho de nitrilo altamente saturado se midieron mediante el siguiente procedimiento.

45 Es decir, la relación de contenido de las unidades de 1,3-butadieno (incluidas las partes saturadas) se calculó mediante la medición de los valores de yodo antes de la reacción de hidrogenación y después de la reacción de hidrogenación usando caucho de nitrilo altamente saturado (de acuerdo con JIS K 6235).

La relación de contenido de las unidades de acrilonitrilo se calculó mediante la medición del contenido de nitrógeno en el caucho de nitrilo altamente saturado por el procedimiento Kjeldahl de acuerdo con JIS K6384.

50 La relación de contenido de las unidades de acrilato de n-butilo se calculó como los ingredientes restantes después de las unidades de monómero anteriores.

Índice de yodo

El índice de yodo del caucho de nitrilo altamente saturado se midió de acuerdo con JIS K 6235.

Viscosidad de Mooney (Mooney de polímero)

La viscosidad de Mooney del caucho de nitrilo altamente saturado (Mooney de polímero) se midió de acuerdo con JIS

K6300-1 (unidades: (ML₁₊₄, 100 °C)).

Prueba de capacidad de reticulación

5 La composición de caucho reticulable se analizó para determinar la capacidad de reticulación usando un probador de reticulación (reómetro de disco oscilante ODR, fabricado por Toyo Seiki) a 170 °C durante 30 minutos. Además, a partir de los resultados de la prueba de reticulación, se midieron el torque mínimo "ML" (unidades: dN·m), el torque máximo "MH" (unidades: dN·m) y T₉₀ (unidades: min). Cabe señalar que T₉₀ significa el tiempo requerido para que el torque aumente del torque mínimo ML en 90% cuando se indexa al "torque máximo MH menos el torque mínimo ML" como 100%. Cabe señalar que, cuanto menor es T₉₀, más rápida es la velocidad de vulcanización y se puede juzgar que la productividad es mejor.

10 Propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, alargamiento, y 100% de esfuerzo de tracción)

15 La composición de caucho reticulable se colocó en un molde vertical de 15 cm, horizontal de 15 cm, con profundidad de 0,2 cm y se comprimió con una presión de prensa de 10 MPa mientras se forma a presión a 170 °C durante 20 minutos para obtener un caucho reticulado en forma de lámina. El caucho reticulado en forma de lámina obtenido se perforó mediante una probeta para ensayo de tracción de tipo 3 para preparar las piezas de prueba. Además, las piezas de prueba obtenidas se midieron de acuerdo con JIS K6251 para la resistencia a la tracción, alargamiento y 100% de esfuerzo de tracción del caucho reticulado.

Prueba de envejecimiento resistente al calor

20 Se siguió el mismo procedimiento que en la evaluación de las propiedades físicas normales anteriores para obtener caucho reticulado en forma de lámina, después se siguió JIS K6257 para una prueba de envejecimiento por calentamiento de aire. Específicamente, el caucho reticulado en forma de lámina obtenido se mantuvo en condiciones de una temperatura de 150 °C durante 336 horas en un horno de convección, después se siguió el mismo procedimiento que con las propiedades físicas normales anteriores para una prueba de tracción para medir la tasa de cambio de alargamiento. Cuanto menor sea el valor absoluto de la tasa de cambio de alargamiento, se puede juzgar que es mejor la resistencia al calor.

25 Prueba de torsión de Gehman

30 Se siguió el mismo procedimiento que en la evaluación de las propiedades físicas normales anteriores para obtener caucho reticulado en forma de lámina, después el caucho reticulado en forma de lámina obtenido se sometió a una prueba de torsión de Gehman basada en JIS K6261 (2006). Se midió la temperatura T₁₀ a la que el módulo específico con respecto al módulo a temperatura ambiente (23 °C) se multiplicó por 10. Cuanto menor sea el valor de T₁₀, se puede juzgar que es mejor la resistencia al frío.

Ejemplo de síntesis 1 (síntesis de caucho de nitrilo altamente saturado (A-1))

35 En un reactor, a 200 partes de agua de intercambio iónico, se disolvieron 0,2 partes de carbonato de sodio. A esto, se añadieron 2,25 partes de jabón de potasio de ácido graso (sal de potasio de ácido graso) para preparar una solución de agua y jabón. Además, a esta solución de agua y jabón, se cargaron sucesivamente 9 partes de acrilonitrilo, 15 partes de acrilato de n-butilo y 0,45 partes de t-dodecil mercaptano (agente de ajuste de peso molecular), el gas interior se reemplazó con nitrógeno tres veces, posteriormente se cargaron 35 partes de 1,3-butadieno. Después, el interior del reactor se mantuvo a 5 °C, y se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) y cantidades adecuadas de un agente reductor y un agente quelante para iniciar la reacción de polimerización. Cuando la tasa de conversión de polimerización fue de 60%, se añadieron 10 partes de acrilonitrilo, 10 partes de acrilato de n-butilo y 21 partes de 1,3-butadieno. En el momento en que la tasa de conversión de polimerización fue de 85%, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona de concentración de 10% (terminador de polimerización) para detener la reacción de polimerización y se usó un evaporador giratorio a 60 °C para eliminar el monómero residual para obtener un látex de caucho de nitrilo (concentración de contenido de sólidos de aproximadamente 25% en peso).

45 Después, el látex obtenido anteriormente se añadió a una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad que proporciona una relación de 3% en peso con respecto a la cantidad de caucho de nitrilo, después se agitó para solidificar el látex y se lavó con agua mientras se separaba por filtración, después se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener el caucho de nitrilo (a-1).

50 Además, el caucho de nitrilo obtenido (a-1) se disolvió en acetona para dar una concentración de 12%. Este se colocó en una autoclave, se añadió un catalizador de paladio-sílice al caucho de nitrilo (a-1) en 400 ppm en peso, después se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3,0 MPa. Después del final de la reacción por hidrogenación, el caucho se vertió en una gran cantidad de agua para que se solidificara y se separó por filtración y se secó para obtener el caucho de nitrilo altamente saturado (A-1). El caucho de nitrilo altamente saturado obtenido (A-1) tenía una composición de 19% en peso de unidades de acrilonitrilo, 35,5% en peso de unidades de acrilato de n-butilo y 45,5% en peso de unidades de butadieno (que incluye las partes saturadas), un índice de yodo de 16, y una viscosidad de Mooney de

polímero (ML₁₊₄, 100 °C) de 65.

Ejemplo de síntesis 2 (síntesis de caucho de nitrilo altamente saturado (A-2))

El caucho de nitrilo (a-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 se disolvió en acetona para dar una concentración de 12%. Esto se colocó en una autoclave, se añadió un catalizador de paladio-sílice al caucho de nitrilo (a-1) en 500 ppm en peso, después se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3,0 MPa. Después del final de la reacción de hidrogenación, el caucho se vertió en una gran cantidad de agua para que se solidificara y se separó por filtración y se secó para obtener el caucho de nitrilo altamente saturado (A-2). El caucho de nitrilo altamente saturado obtenido (A-2) tenía una composición de 19% en peso de unidades de acrilonitrilo, 35,5% en peso de unidades de acrilato de n-butilo y 45,5% en peso de unidades de butadieno (que incluye las partes saturadas), un índice de yodo de 10, y una viscosidad de Mooney de polímero (ML₁₊₄, 100 °C) de 70.

Ejemplo de síntesis 3 (síntesis de caucho de nitrilo altamente saturado (A'-3))

En un reactor, en 200 partes de agua de intercambio iónico, se disolvieron 0,2 partes de carbonato de sodio. A esto, se añadieron 2,25 partes de jabón de potasio de ácido graso (sal de potasio de ácido graso) para preparar una solución de agua y jabón. Además, a esta solución de agua y jabón, se cargaron sucesivamente 38 partes de acrilonitrilo y 0,45 partes de t-dodecil mercaptano (agente de ajuste de peso molecular), el gas interior se reemplazó con nitrógeno tres veces, después se cargaron 62 partes de 1,3-butadieno. Después, el interior del reactor se mantuvo a 5 °C, y se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) y cantidades adecuadas de un agente reductor y un agente quelante para iniciar la reacción de polimerización. En el momento en que la tasa de conversión de polimerización fue de 85%, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona con 10% de concentración (terminador de polimerización) para detener la reacción de polimerización y se usó un evaporador giratorio a 60 °C para eliminar el monómero residual para obtener un látex de caucho de nitrilo (concentración de contenido de sólidos de aproximadamente 25% en peso).

Después, el látex obtenido anteriormente se añadió a una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad que proporciona una relación de 3% en peso con respecto a la cantidad de caucho de nitrilo, después se agitó para solidificar el látex y se lavó con agua mientras se separaba por filtración, después se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas para obtener el caucho de nitrilo (a-2).

Además, el caucho de nitrilo obtenido (a-2) se disolvió en acetona para dar una concentración de 12%. Este se colocó en una autoclave, se añadió un catalizador de paladio-sílice al caucho de nitrilo (a-1) en 400 ppm en peso, después se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3,0 MPa. Después del final de la reacción de hidrogenación, el caucho se vertió en una gran cantidad de agua para que se solidificara y se separó por filtración y se secó para obtener el caucho de nitrilo altamente saturado (A'-3). El caucho de nitrilo altamente saturado obtenido (A'-3) tenía una composición de 36% en peso de unidades de acrilonitrilo, y 64% en peso de unidades de butadieno (que incluye las partes saturadas), un índice de yodo de 10, y una viscosidad de Mooney de polímero (ML₁₊₄, 100 °C) de 81.

Ejemplo 1

Usando un mezclador Bambury, a 100 partes del caucho de nitrilo altamente saturado (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1, se añadieron 80 partes de carbono FEF (nombre del producto: "Seast SO", fabricado por Tokai Carbon, negro de carbón), 10 partes de plastificante a base de éster de poliéter (nombre del producto: "ADK Cizer RS-735", fabricado por Adeka, peso molecular: 850, viscosidad: 80 mPa·s/25, punto de solidificación: -8 °C, valor de SP: 9,2 (cal/cm³)^{1/2}, compuesto expresado por la fórmula general (1) anterior, 1 parte de 4,4'-bis (α,α-dimetilbencil)difenilamina (nombre del producto: "Nauguard 445", fabricado por Crompton Corporation, agente antienviejecimiento), 1 parte de sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol (nombre del producto: "Nocrac MBZ", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, agente antienviejecimiento) y 6 partes de producto 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno al 40% (nombre del producto: "Vul Cup 40KE", fabricado por Arkema, agente de reticulación de peróxido orgánico) y se amasaron para obtener una composición de caucho reticulable.

Además, la composición de caucho reticulable obtenida se usó mediante el procedimiento mencionado anteriormente para realizar una prueba de reticulación, evaluar las propiedades físicas normales, realizar una prueba de envejecimiento resistente al calor y realizar una prueba de torsión de Gehman. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Excepto porque se usan 100 partes del caucho de nitrilo altamente saturado (A-2) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 2 en lugar de 100 partes del caucho de nitrilo altamente saturado (A-1), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para su evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Excepto porque se cambia la cantidad del carbón FEF (nombre del producto: "Seast SO", fabricado por Tokai Carbon,

negro de carbón) de 80 partes a 50 partes y por la mezcla adicional de 15 partes de metacrilato de zinc, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para su evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

5 Excepto porque se usan 10 partes de plastificante a base de éster de éter de ácido adípico (nombre del producto: "ADK Cizer RS-107", fabricado por Adeka, peso molecular: 434, viscosidad: 20 mPa·s/25 °C, punto de solidificación: -47 °C, valor de SP: 9,2 (cal/cm³)^{1/2}) en lugar de 10 partes del plastificante a base de éster de poliéter, , se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para su evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 **Ejemplo comparativo 2**

Excepto porque se usan 10 partes de trimelitato de tri-2-ethylhexilo (plastificante, nombre del producto: "ADK Cizer C-8", fabricado por Adeka, peso molecular: 547, viscosidad: 220 mPa·s/25 °C, punto de solidificación: -30 °C, valor de SP: 8,9 (cal/cm³)^{1/2}) en lugar de 10 partes del plastificante a base de éster de poliéter, , se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para su evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Excepto porque no se usan 10 partes del plastificante a base de éster de poliéter, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para su evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 **Ejemplo comparativo 4**

Excepto porque se usan 100 partes del caucho de nitrilo altamente saturado (A'-3) obtenido en el Ejemplo de síntesis 3 en lugar de 100 partes del caucho de nitrilo altamente saturado (A-1), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para su evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25

Tabla 1

		Ejemplos			Ejemplos Comparativos			
		1	2	3	1	2	3	4
Caucho de nitrilo altamente saturado								
Tipo		(A-1)	(A-2)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A'-3)
Composición	Unidades de acrilonitrilo (% en peso)	19	19	19	19	19	19	36
	Unidades de butadieno (% en peso)	45,5	45,5	45,5	45,5	45,5	45,5	64
	Unidades de acrilato de n-butilo (% en peso)	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	-
Índice de yodo		16	10	16	16	16	16	10
Viscosidad Mooney del polímero (ML ₁₊₄ , 100 °C)		65	70	65	65	65	65	81
Composición de la composición de caucho reticulable		100		100	100	100	100	
Caucho de nitrilo altamente saturado (A-1) (partes)								
Caucho de nitrilo altamente saturado (A-2) (partes)			100					
Caucho de nitrilo altamente saturado (A'-3) (partes)								100
Negro de carbón FEF (partes)		80	80	50	80	80	80	70
Metacrilato de zinc (partes)				15				
Plastificante a base de éster de poliéter (partes)		10	10	10				10
Plastificante a base de éster de éter de ácido adípico (partes)					10			
Trimelitato de tri-2-ethylhexilo (plastificante) (partes)						10		
4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina (partes)		1	1	1	1	1	1	1
Sal de 2-mercaptobenzimidazol zinc (partes)		1	1	1	1	1	1	1
1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno (partes)		6	6	6	6	6	6	6
(producto al 40%)								
Velocidad de vulcanización		15,7	15,3	15,5	16	17,2	16,7	16,2
T90 (min)								
Propiedades físicas normales		20,1	21,1	24,5	18,3	20,1	21,9	27,2
Resistencia a la tracción (MPa)								
Alargamiento (%)		230	250	340	220	200	160	300
100% de esfuerzo de tracción (MPa)		7,9	7,6	8,1	8,0	9,9	14,9	7,8
Prueba de envejecimiento por calor (resistencia al calor)		-30	-25	-29	-45	-40	-38	-39
Tasa de cambio de alargamiento (%)								
Prueba de torsión de Gehman (resistencia al frío)		-42	-42	-42	-45	-40	-37	-29
T10 (°C)								

Cabe destacar que en la Tabla 1, la relación de peso de las "unidades de butadieno" incluye las saturadas.

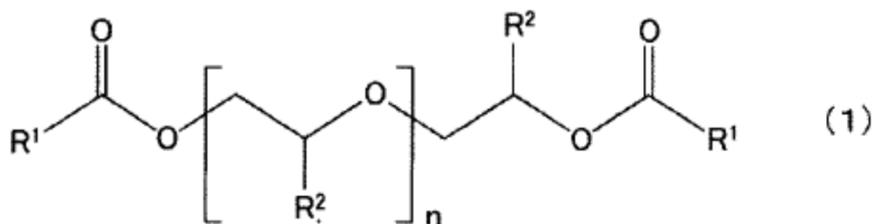
Como se muestra en la Tabla 1, la composición de caucho que contiene el caucho de nitrilo altamente saturado predeterminado (A) y el plastificante a base de éster de poliéter (B) de la presente invención es rápida en cuanto a velocidad de vulcanización, mientras que el caucho reticulado obtenido usando esa composición de caucho tiene una excelente resistencia al calor y resistencia al frío (Ejemplos 1 a 3).

- 5 Por el otro lado, cuando se usa un plastificante diferente del plastificante a base de éster de poliéter (B) o cuando no se mezcla el plastificante a base de éster de poliéter (B), el caucho reticulado obtenido tiene una resistencia al calor inferior (Ejemplos Comparativos 1 a 3).

- 10 Además, cuando se usa un caucho copolímero de acrilonitrilo-butadieno que no contiene unidades de monómero de éster de ácido (met)acrílico como el caucho de nitrilo altamente saturado, el caucho reticulado obtenido tiene una resistencia al calor y resistencia al frío inferior (Ejemplo Comparativo 4).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo que comprende un caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (A) que tiene unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado y unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico) y que tiene un índice de yodo de 120 o menos, y un plastificante a base de éster de poliéter (B) que tiene una unidad estructural compuesta de tres o más compuestos de éter que están sucesivamente unidos, en la que
- 5 el contenido de las unidades de monómero de éster de ácido met(acrílico) es de 20 a 50% en peso con respecto a las unidades de monómero totales que forman el caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo (A), y
- 10 el plastificante a base de éster de poliéter (B) tiene una viscosidad de 15 a 200 mPa·s/25 °C, un punto de solidificación de 10 a -20 °C, y un valor de SP de 7 a 11 (cal/cm³)^{1/2}.
2. La composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el plastificante a base de éster de poliéter (B) tiene un peso molecular de 600 a 5000.
3. La composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en la que el plastificante a base de éster de poliéter (B) es un compuesto expresado por la siguiente fórmula general (1):
- 15



- 20 en el que, en la fórmula anterior (1), R¹ indica, respectivamente de manera independiente, un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₃₅₀, R² indica, respectivamente de manera independiente, un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbonado C₁ a C₃₅₀, y "n" indica un número entero de 3 a 100.
4. La composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que un contenido del plastificante a base de éster de poliéter (B) tiene 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A).
5. Una composición de caucho reticulable obtenida por la mezcla de un agente de reticulación en la composición de caucho copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6. Un caucho reticulado obtenido por la reticulación de la composición de caucho reticulable de acuerdo con la reivindicación 5.