

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 635**

51 Int. Cl.:

**C08L 71/03** (2006.01)  
**C08K 3/26** (2006.01)  
**C08K 5/09** (2006.01)  
**C08K 5/3432** (2006.01)  
**C08K 5/3447** (2006.01)  
**C08K 5/3465** (2006.01)  
**C08K 5/37** (2006.01)  
**C08K 5/39** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2007 E 07830640 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2083048**

54 Título: **Composición de caucho para vulcanización**

30 Prioridad:

**27.10.2006 JP 2006291939**

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

**07.05.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHOJI, SHIGERU;  
OTAKA, TOYOFUMI;  
FUNAYAMA, TOSHIYUKI y  
HAMURA, YASUSHI**

74 Agente/Representante:

**RUO, Alessandro**

**ES 2 402 635 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 para vulcanización

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere a una composición de caucho para vulcanización que comprende como base un caucho de epihalohidrina que posee una mejora de la resistencia al calor, y a un material de caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición.

10 [0002] Los materiales de caucho de epihalohidrina se usan ampliamente como materiales para manguera de combustible, manguera de aire y tubos en aplicaciones de automoción haciendo uso de su resistencia al calor, resistencia al aceite, resistencia al ozono y similares. Sin embargo, el requisito de la mejora de la resistencia al calor de los materiales de caucho gana importancia año tras año con la implantación de contramedidas para el control de emisiones y la contramedida de ahorro de energía de los últimos años, que aumenta la temperatura en el habitáculo del motor debido al elevado rendimiento y compactación de los motores, a los componentes de automóvil sin mantenimiento, y similares.

15 [0003] Ya se conoce el comportamiento de diversas sales metálicas del ácido ditiocarbámico cuando estas se añaden a un caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR). Se ha descrito que, de estas sales metálicas, solo la sal de níquel del ácido ditiocarbámico actúa como un antioxidante capaz de mejorar la resistencia al calor y la resistencia al ozono de los cauchos sintéticos (NIPPON GOMU KYOKAISHI (the Journal of SRI J), vol. 37, 5 (1964), p333-340).

20 [0004] Además, se ha propuesto un método de vulcanización del caucho de epihalohidrina mediante la combinación de diversas sales metálicas del ácido ditiocarbámico con tioureas y similares (documentos de Patente JP-B-48-6179 y JP-B-48-6180). En este caso, las diversas sales metálicas del ácido ditiocarbámico actúan como acelerador de la vulcanización.

25 [0005] En los cauchos de epihalohidrina, los compuestos de organoníquel, en particular el dibutilditiocarbamato de níquel, se han empleado ampliamente como antioxidantes eficaces para mejorar la resistencia al calor y la resistencia al ozono. Sin embargo, en los últimos años, los compuestos de organoníquel empiezan a suponer una preocupación debido a su toxicidad, y se demanda un antioxidante que tenga una resistencia al calor y una resistencia al ozono excelentes sin que use compuestos de organoníquel en los cauchos de epihalohidrina o, si se usaran, utilizando los mismos en la menor cantidad posible.

30 [0006] Por ejemplo, se han propuesto como métodos para la mejora de la resistencia al calor de cauchos de epihalohidrina sin el uso de compuestos de organoníquel un método que usa un estabilizador de luz de amina impedida (documento de Patente JP-A-2005-2182), un método que usa una sal de cobalto del ácido ditiocarbámico (documento de Patente JP-A-2005-350634), un método que usa una sal de molibdeno del ácido ditiocarbámico (documento de Patente JP-A-2006-96866), y un método que usa un jabón metálico (documento de Patente JP-A-2006-176763).

35 [0007] El documento de Patente EP 1 170 331 se refiere a una composición de caucho reticulable que comprende un caucho de nitrilo y un caucho de epihalohidrina y se reticula con dos o más agentes de reticulación seleccionados entre un agente de reticulación basado en azufre, un agente de reticulación de mercaptotriazina, y un agente de reticulación de 2,3-dimercaptoquinoxalina para obtener el objetivo reticulado.

40 [0008] El documento de Patente EP 1 704 994 desvela un laminado de caucho vulcanizado de una composición de caucho de epihalohidrina y una capa de una composición de fluorocaucho y especifica que la composición de caucho de epihalohidrina puede comprender óxido de magnesio e hidrotalcitas como aceptor de ácido y 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbamato o 2,9,6-trimercapto-1,3,5-triazina como agente de vulcanización de poliol o poliol.

45 [0009] El documento de Patente US 6 106 914 desvela una estructura laminar y una manguera formada con la estructura laminar. La lámina está formada con una composición de caucho de epihalohidrina y una composición de fluorocaucho. La composición de caucho de epihalohidrina puede comprender hidrotalcitas como aceptor de ácido y un derivado de 2,3-dimercaptoquinoxalina como agente de vulcanización de poliol o poliol.

50 [0010] El documento de Patente US 4 511 698 se refiere a una composición curable de caucho de epihalohidrina y caucho acrílico y compuestos metálicos y 2,3-dimercapto-pirazina o -quinoxalina.

55 [0011] El documento de Patente EP 1 203 787 desvela una composición de caucho para mangueras que comprende un caucho de nitrilo y un caucho de epihalohidrina, y agentes de reticulación.

60 [0012] El documento de Patente GB 1 311 328 se refiere a la vulcanización de polímeros de epihalohidrina. Se

desvela una composición de mezcla de caucho que comprende un caucho de nitrilo y un caucho de epihalohidrina y un acelerador de la vulcanización.

5 [0013] El documento de Patente US 3 876 590 se refiere a un polímero reticulado de un caucho de epihalohidrina que incluye un agente de vulcanización.

10 [0014] Por otro lado, los agentes de vulcanización generales que pueden vulcanizar cauchos de epihalohidrina incluyen tioureas, mercaptotriazinas y quinoxalinas, y estos se seleccionan de forma apropiada de acuerdo con las propiedades requeridas en los materiales de caucho, tales como estabilidad de almacenamiento, propiedades mecánicas, ajuste de compresión, resistencia al ozono, resistencia al frío y resistencia al aceite, el método de procesamiento de los materiales de caucho, la rentabilidad económica del agente de vulcanización, y similares. Además, se selecciona de forma apropiada óxido de magnesio, compuesto de plomo, óxido de cinc, hidrotalcita sintética, cal hidratada, cal calcinada o similar como aceptor de ácido de acuerdo con el agente de vulcanización usado.

15

### Divulgación de la invención

#### Problemas que resuelve la invención

20 [0015] Sin embargo, la resistencia al calor todavía no es satisfactoria en las composiciones de caucho de epihalohidrina de estas técnicas anteriores, y se requiere una mejora adicional en la resistencia al calor mientras que se mantiene una resistencia al ozono suficiente.

25 [0016] En vista de la situación real indicada anteriormente, los objetivos de la presente invención son proporcionar un material de caucho vulcanizado que posea a una mejora de la resistencia al calor mientras mantiene la resistencia al ozono de caucho de epihalohidrina, y una composición de caucho para vulcanización para la producción del mismo. La presente invención también proporciona un material de caucho vulcanizado que puede conseguir el objetivo indicado anteriormente sin el uso de compuestos de organoníquel que suponen una preocupación a causa de su toxicidad o, si se usaran, utilizando los mismos en la menor cantidad posible, y una  
30 composición de caucho para vulcanización.

#### Medios para resolver los problemas

35 [0017] Como resultado de diversas investigaciones para resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han descubierto que se puede mejorar la resistencia al calor mientras que se mantiene una resistencia al ozono suficiente mediante la adición de una cantidad determinada de una sal de cobre del ácido ditiocarbámico a una composición de caucho para vulcanización que comprende un caucho de epihalohidrina, un agente de vulcanización de tipo politiol o polioliol y un aceptor de ácido. Además, han descubierto de forma adicional que se puede mejorar adicionalmente la resistencia al calor y la resistencia al ozono de un vulcanizado de caucho de epihalohidrina al  
40 añadir de forma adicional un antioxidante de tipo benzoimidazol y un estabilizador de luz de amina impedida a la composición. Además, han descubierto que la composición de acuerdo con la invención puede conseguir la mejora de la resistencia al ozono y de la resistencia al calor de un caucho de epihalohidrina sin el uso de compuestos de organoníquel que suponen una preocupación a causa de su toxicidad.

45 [0018] La presente invención se refiere a una composición de caucho para vulcanización que comprende (a) 100 partes en peso de un caucho de epihalohidrina, (b) de 0,01 a 0,5 partes en peso de una sal de cobre del ácido ditiocarbámico, (c) un aceptor de ácido, y (d) un agente de vulcanización de tipo politiol o un agente de vulcanización de tipo polioliol, a un material de caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición, y a un componente de caucho para automoción que comprende el material de caucho vulcanizado.

50

[0019] Además, cuando se añaden a la composición de la presente invención (e) un antioxidante de tipo benzoimidazol y/o (f) un estabilizador de luz de amina impedida, y (g) una sal sódica de ácido graso y/o una sal potásica de ácido graso como acelerador de la vulcanización, se puede aumentar de forma adicional la resistencia al calor y la resistencia al ozono del vulcanizado de caucho de epihalohidrina obtenido.

55

#### Ventajas de la invención

60 [0020] La presente invención puede proporcionar un material de caucho vulcanizado de epihalohidrina que posee una mejora de la resistencia al calor y de la resistencia al ozono, y una composición de caucho para vulcanización para la producción del material. Además, la presente invención puede proporcionar una composición de caucho para vulcanización que tiene las propiedades sin el uso de compuestos de organoníquel que suponen una preocupación a causa de su toxicidad o, si se usaran, utilizando los mismos en la menor cantidad posible, y su material de caucho vulcanizado.

**Modo de llevar a cabo la invención**

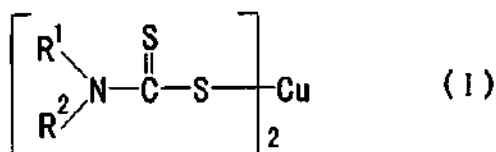
5 **[0021]** La presente invención se describe en detalle a continuación. En la presente invención, caucho de epihalohidrina (a) significa un homopolímero de epihalohidrina o un copolímero de epihalohidrina y otro epóxido copolimerizable con epihalohidrina, tal como óxido de etileno, óxido de propileno o alil glucidil éter. Los ejemplos de estos incluyen homopolímero de epiclorohidrina, homopolímero de epibromohidrina, copolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno, copolímero de epibromohidrina-óxido de etileno, copolímero de epiclorohidrina-óxido de propileno, copolímero de epibromohidrina-óxido de propileno, terpolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno-alil glucidil éter, terpolímero de epibromohidrina-óxido de etileno-alil glucidil éter, cuatripolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno-óxido de propileno-alil glucidil éter, y cuatripolímero de epibromohidrina-óxido de etileno-óxido de propileno-alil glucidil éter. Son preferentes el homopolímero de epiclorohidrina, el copolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno y el terpolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno-alil glucidil éter, y son más preferentes el copolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno y el terpolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno-alil glucidil éter.

15 **[0022]** En el caso del copolímero de epibromohidrina-óxido de etileno y del terpolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno-alil glucidil éter, la proporción de estos componentes del copolímero son, por ejemplo, para la epiclorohidrina de un 5 a un 95% en moles, preferentemente de un 10 a un 75% en moles, y aún más preferentemente de un 10 a un 65% en moles, para el óxido de etileno de un 5 a un 95% en moles, preferentemente de un 25 a un 90% en moles, y aún más preferentemente de un 35 a un 90% en moles, y para el alil glucidil éter de un 0 a un 10% en moles, preferentemente de un 1 a un 8% en moles, y aún más preferentemente de un 1 a un 7% en moles.

**[0023]** El peso molecular del homopolímero o del copolímero no se limita de forma particular, y es generalmente  $ML_{1+4}$  (100 °C) = aproximadamente de 30 a 150 según la representación de viscosidad Mooney.

25 **[0024]** En el caso de que se emplee un homopolímero de epiclorohidrina o una mezcla de un homopolímero de epiclorohidrina y otro caucho de epihalohidrina, que contenga 70 partes en peso o más del homopolímero de epiclorohidrina, como caucho de epihalohidrina de la presente invención, se obtiene una resistencia al calor particularmente excelente.

30 **[0025]** La sal de cobre (b) del ácido ditiocarbámico, que es un componente de la composición de caucho para vulcanización de la presente invención, se usa generalmente como acelerador de la vulcanización de caucho de dieno, pero actúa como antioxidante en la composición de la presente invención. La sal de cobre del ácido ditiocarbámico se representa por la siguiente fórmula general (I):



35 en la que  $R^1$  y  $R^2$ , que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo.

40 **[0026]** Un grupo alquilo preferente como  $R^1$  y  $R^2$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo o un grupo isononilo.  $R^1$  y  $R^2$  se pueden combinar para formar un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tales como un grupo pentametileno o un grupo hexametileno. Un grupo aralquilo preferente como  $R^1$  y  $R^2$  es un grupo aralquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como bencilo o fenetilo. Un grupo arilo preferente como  $R^1$  y  $R^2$  es un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como fenilo o tosilo.

50 **[0027]** Los ejemplos preferentes de la sal de cobre del ácido ditiocarbámico usados en la presente invención incluyen dimetil ditiocarbamato de cobre, dietil ditiocarbamato de cobre, dibutil ditiocarbamato de cobre, N-etil-N-fenil ditiocarbamato de cobre, N-pentametilen ditiocarbamato de cobre y dibencil ditiocarbamato de cobre. Las sales de cobre de ditiocarbamato se pueden usar solas o en forma de mezclas de dos o más de las mismas.

55 **[0028]** La cantidad de adición de la sal de cobre del ácido ditiocarbámico es de 0,01 a 0,5 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 0,3 partes en peso, aún más preferentemente de 0,01 a 0,1 partes en peso, y de forma particularmente preferente de 0,05 a 0,1 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina. Cuando la cantidad de adición está por debajo del intervalo, el efecto de mejora de la resistencia al calor será pequeño, y cuando la cantidad de adición exceda del intervalo, se puede empeorar la resistencia al ozono.

60 **[0029]** El aceptor de ácido (c) usado en la presente invención puede usar los aceptores de ácido convencionales. El aceptor de ácido (c) es preferentemente un compuesto metálico y/o un cristal inorgánico microporoso.

5 **[0030]** El compuesto metálico incluye compuestos metálicos tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxilatos, silicatos, boratos o fosfitos de metales del grupo II (grupo 2 y grupo 12) de la tabla periódica; óxidos, hidróxidos, carboxilatos, silicatos, sulfatos, nitratos o fosfatos de metales del grupo III (grupo 3 y grupo 13) de la tabla periódica; y óxidos, carbonatos básicos, carboxilatos básicos, fosfitos básicos, sulfitos básicos o sulfatos tribásicos de metales del grupo IV (grupo 4 y grupo 14) de la tabla periódica.

10 **[0031]** Los ejemplos específicos del compuesto metálico incluyen óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de bario, carbonato sódico, carbonato de magnesio, carbonato de bario, cal calcinada, cal hidratada, carbonato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, estearato de cinc, ftalato de calcio, fosfito de calcio, cinc blanco, óxido de estaño, litargirio, plomo rojo, plomo blanco, ftalato dibásico de plomo, carbonato dibásico de plomo, estearato de estaño, fosfito básico de plomo, fosfito básico de estaño, sulfito básico de plomo, y sulfato tribásico de plomo. Carbonato sódico, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, cal calcinada, cal hidratada, silicato de calcio, cinc blanco y similares son preferentes desde el punto de vista en el que no se usa un compuesto que supone una preocupación de toxicidad, que es lo esencial en la presente invención. Además, desde  
15 el punto de vista de la velocidad de vulcanización, es preferente el carbonato sódico en el caso que se emplee el agente de vulcanización de tipo poliol a la composición de la presente invención, y son preferentes óxido de magnesio, cal calcinada, cal hidratada y similares en el caso que se emplee el agente de vulcanización de tipo poliol en la composición de la presente invención.

20 **[0032]** En el caso de usar el agente de vulcanización de tipo poliol como agente de vulcanización, es preferente un cristal inorgánico microporoso como aceptor de ácido. Un cristal inorgánico microporoso significa un cuerpo cristalino poroso que tiene aberturas minúsculas, y se puede distinguir claramente de un cuerpo amorfo poroso tal como gel de sílice y alúmina. Los ejemplos del cristal inorgánico microporoso incluyen zeolitas, tamices moleculares de aluminofosfato, silicato laminar, hidrotalcita sintética, sales de metales alcalinos del ácido titánico y compuestos clatratos de Li-Al. Un aceptor de ácido particularmente preferente incluye hidrotalcita sintética.  
25

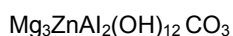
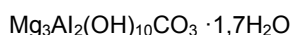
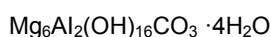
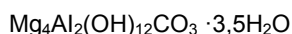
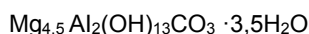
30 **[0033]** Las zeolitas incluyen diversas zeolitas tales como zeolitas naturales, zeolitas sintéticas de tipo A, de tipo X y de tipo Y, sodalitas, mordenita natural o sintética y ZSM-5, y sus formas sustituidas con metales. Estas se pueden usar solas o en forma de mezclas de dos o más de las mismas. Además, el metal de las formas sustituidas con metales es principalmente sodio. Las zeolitas que poseen una gran capacidad receptora de ácido son preferentes, y la zeolita de tipo A es preferente.

**[0034]** La hidrotalcita sintética se representa por la siguiente fórmula general (II):

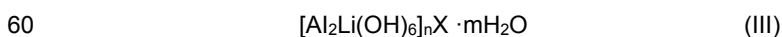


en la que x e y son un número real de 0 a 10, con la condición de que x+y sea de 1 a 10; z es un número real de 1 a 5; y w es un número real de 0 a 10.

40 **[0035]** Los ejemplos de hidrotalcitas incluyen los siguientes compuestos.



**[0036]** El compuesto de clatrato de Li-Al se representa por la siguiente fórmula general (III):



en la que X representa un anión orgánico o inorgánico, n es la valencia del anión X, y m es un número entero menor o igual que 3.

65 **[0037]** La cantidad de adición del aceptor de ácido es de 0,2 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 0,5 a 50 partes en peso, y particularmente de 1 a 20 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina. Cuando la

cantidad de adición está por debajo del intervalo, la reticulación es insuficiente. Por otro lado, cuando la cantidad de adición excede el intervalo, el vulcanizado es demasiado rígido, y no se obtienen las propiedades esperadas generalmente para un vulcanizado de caucho de epihalohidrina. Además, el cristal microporoso y el compuesto metálico tal como un óxido metálico se pueden usar separadamente o en combinación.

5 **[0038]** La presente invención usa (d) un agente de vulcanización de tipo politiol o un agente de vulcanización de tipo poliol.

10 **[0039]** El agente de vulcanización de tipo politiol usado en la presente invención es un compuesto que tiene al menos dos grupos tiol en la molécula, o un compuesto que forma al menos dos grupos tiol por calentamiento. Los ejemplos del agente de vulcanización de tipo politiol incluyen un agente de vulcanización de tipo triazina, un agente de vulcanización de tipo tiadiazol, un agente de vulcanización de tipo quinoxalina y un agente de vulcanización de tipo pirazina. Es preferente el agente de vulcanización de tipo triazina o el agente de vulcanización de tipo quinoxalina.

15 **[0040]** El agente de vulcanización de tipo triazina incluye 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 1-hexilamino-3,5-dimercaptotriazina, 1-dietilamino-3,5-dimercaptotriazina, 1-ciclohexilamino-3,5-dimercaptotriazina, 1-dibutilamino-3,5-dimercaptotriazina, 2-anilino-4,6-dimercaptotriazina y 1-fenilamino-3,5-dimercaptotriazina. El agente de vulcanización de tipo triazina es preferentemente 2,4,6-trimercapto-s-triazina.

20 **[0041]** El agente de vulcanización de tipo quinoxalina incluye 2,3-dimercaptoquinoxalina, quinoxalina-2,3-ditiocarbonato, 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato y 5,8-dimetilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato.

25 **[0042]** Por otro lado, el agente de vulcanización de tipo poliol es un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo en la molécula, y los ejemplos preferentes del mismo incluyen bisfenol AF y bisfenol S.

30 **[0043]** La cantidad de adición del agente de vulcanización de tipo politiol y del agente de vulcanización de tipo poliol es de 0,1 a 10 partes en peso, y preferentemente de 0,3 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina. Cuando la cantidad de adición está por debajo del intervalo, la reticulación es insuficiente. Por otro lado, cuando la cantidad de adición excede el intervalo, el vulcanizado es demasiado rígido, y no se obtienen las propiedades esperadas generalmente para un vulcanizado de caucho de epihalohidrina. El agente de vulcanización particularmente preferente es 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato. Los agentes de vulcanización se pueden usar solos o en forma de mezclas de dos o más de los mismos.

35 **[0044]** Los aceleradores convencionales (es decir, aceleradores de la vulcanización) que se usan generalmente junto con estos agentes de vulcanización de tipo poliol y agentes de vulcanización de tipo politiol, retardadores y similares se pueden usar directamente en la composición de caucho para vulcanización de la presente invención. Los ejemplos del acelerador incluyen azufre, sulfuros de morfolina, aminas, sales de ácidos débiles de aminas, sílice básica, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario y sales de metales alcalinos de ácidos grasos. El acelerador particularmente preferente en el caso de emplear el agente de vulcanización de tipo quinoxalina en la composición de la presente invención incluye sales de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "DBU"), sales de 1,5-diazabicyclo(4,3,0)noneno-5 (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "DBN"), sílice básica y sales de metales alcalinos de ácidos grasos.

45 **[0045]** Las sales de DBU incluyen carbonatos de DBU, estearatos de DBU, 2-etilhexilatos de DBU, benzoatos de DBU, salicilatos de DBU, 3-hidroxi-2-naftoatos de DBU, sales de resinas DBU-fenol, sales de DBU-2-mercaptobenzotiazol y sales de DBU-2-mercaptobenzimidazol. Las sales de DBN incluyen carbonatos de DBN, estearatos de DBN, 2-etilhexilatos de DBN, benzoatos de DBN, salicilatos de DBN, 3-hidroxi-2-naftoatos de DBN, sales de resina DBN-fenol, sales de DBN-2-mercaptobenzotiazol y sales de DBN-2-mercaptobenzimidazol. La cantidad de adición en el caso del uso de estas sales de DBU y/o sales de DBN como aceleradores es de 0,1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 0,5 a 3 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina.

55 **[0046]** La sílice básica es sílice que muestra una basicidad tal que el pH de una suspensión obtenida por suspensión de polvo de sílice en agua destilada en una cantidad de un 5% es de 9 a 13. En el caso del uso de sílice básica como acelerador, la cantidad de adición de la misma es de 2 a 30 partes en peso, por ejemplo, de 5 a 20 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina.

60 **[0047]** La sal de metal alcalino de ácido graso significa una sal de un metal alcalino de un ácido graso superior, resina ácida, ácido nafténico o similar, y es preferentemente una sal de un metal alcalino de un ácido graso superior que tiene 6 o más átomos de carbono. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen sales sódicas y sales potásicas de sebato parcialmente hidrogenado, ácido esteárico, ácido oleico, ácido sebácico y aceite de ricino. Las sales preferentes incluyen sal sódica de sebato parcialmente hidrogenado, sal sódica de estearina, sal potásica de sebato parcialmente hidrogenado, y sal potásica de estearina. Sales aún más preferentes incluyen sal sódica de estearina y sal potásica de estearina. En particular, en el caso del uso de una sal sódica tal como sal sódica de sebato parcialmente hidrogenado o sal sódica de estearina, la estabilidad de almacenamiento es buena, lo que es

65

preferente. En el caso del uso de sales de metales alcalinos de estos ácidos grasos como aceleradores, la cantidad de adición de las mismas es de 0,2 a 10 partes en peso, por ejemplo, de 0,5 a 7 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina. El aceptor de ácido aplicado preferentemente en el caso del uso de sales de metales alcalinos de estos ácidos grasos como aceleradores es cristal microporoso, y de forma particularmente preferente hidrotalcita sintética.

**[0048]** De las combinaciones del aceptor de ácido (c), del agente de vulcanización (d) y del acelerador de vulcanización (g), los ejemplos de las combinaciones particularmente preferentes en la presente invención incluyen las siguientes composiciones desde los puntos de vista de la estabilidad de almacenamiento de una composición de caucho sin vulcanizar, de la velocidad de vulcanización en el momento de la vulcanización y de la resistencia al calor del caucho vulcanizado.

Hidrotalcita sintética (c) / 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato (d) / sal de resina DBU-fenol (g)

Hidrotalcita sintética y óxido de magnesio en combinación (c) / 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato (d) / sal de resina DBU-fenol (g)

Hidrotalcita sintética (c) / 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato (d) / sílice básica (g)

Hidrotalcita sintética (c) / 6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato (d) / sal de metal alcalino de ácido graso (g)

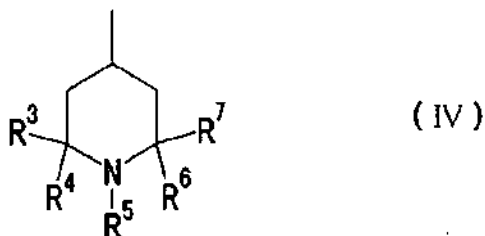
Carbonato sódico (c) / agente de vulcanización de tipo polioliol (d) / sal de fosfonio cuaternario (g)

**[0049]** El retardador incluye N-ciclohexiltioftalimida, anhídrido ftálico, compuesto de organocinc y sílice ácida. La cantidad de adición del retardador es de 0 a 10 partes en peso, por ejemplo, de 0,1 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina.

**[0050]** Mediante el uso del antioxidante de tipo benzoimidazol (e) en combinación con sal de cobre del ácido ditiocarbámico en la composición de caucho para vulcanización de la presente invención, se puede mejorar adicionalmente la resistencia al calor y la resistencia al ozono. El antioxidante de tipo benzoimidazol puede emplear benzoimidazoles usados generalmente como antioxidantes de caucho, y los ejemplos de los mismos incluyen 2-mercaptobenzoimidazol, 2-mercaptometilbenzoimidazol, una mezcla de 2-mercaptobenzoimidazol y condensado de fenol, sal metálica de 2-mercaptobenzoimidazol, sal metálica de 2-mercaptometilbenzoimidazol, 4- y/o 5-mercaptometilbenzoimidazol, y sal metálica de 4- y/o 5-mercaptometilbenzoimidazol.

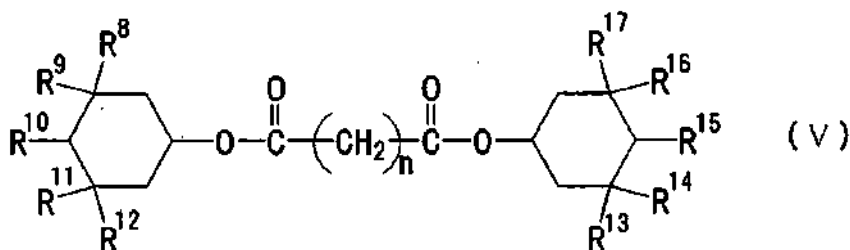
**[0051]** La cantidad de adición del antioxidante de tipo benzoimidazol es de 0,1 a 3 partes en peso, y preferentemente de 0,2 a 1 parte en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina. Cuando la cantidad de adición está por debajo del intervalo, el efecto del aumento de la resistencia al calor es pequeño, y cuando la cantidad de adición excede el intervalo, tal cantidad no es económica.

**[0052]** La resistencia al calor de la composición de caucho para vulcanización de la presente invención se puede mejorar adicionalmente al contener el estabilizador de luz de amina impedida (f) en la misma. El estabilizador de luz de amina impedida es un compuesto que tiene al menos un esqueleto de piperidina representado por la siguiente fórmula general (IV) en la molécula:



en la que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que puede tener un sustituyente. El compuesto se usa ampliamente como estabilizador de luz de polímeros. Se puede usar cualquier compuesto que tenga al menos un esqueleto de piperidina representado por la fórmula general (IV) en la molécula. En la fórmula general (IV), el sustituyente en el grupo alquilo no se limita de forma particular, y el sustituyente puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo carboxilo.

**[0053]** El estabilizador de luz de amina impedida es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula general (V):



5 en la que R<sup>8</sup> a R<sup>17</sup>, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 20. El grupo alquilo puede tener un sustituyente.

[0054] En la fórmula general (V), el sustituyente en el grupo alquilo no se limita de forma particular, y puede ser, por ejemplo, un grupo arilo o un grupo carboxilo.

10 [0055] Los ejemplos específicos del compuesto que tiene al menos un esqueleto de piperidina representado por la fórmula general (IV) en la molécula incluyen sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1-[2-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionilo]etil]-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionilo]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-2,4-diona, policondensado de succinato de dimetilo-1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, poli[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)imino-1,3,5-triazina-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino], poli[(6-morfolino-s-triazina-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], ácido 2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butyl-malónico bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), condensado de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y alcohol tridecílico, condensado de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol y β,β,β',β'-tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaloespiro[5,5]undecano)dietanol, condensado de N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina-2,4-bis[N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino]-6-cloro-1,3,5-triazina, metacrilato de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, y metacrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo.

25 [0056] La cantidad de adición del estabilizador de luz de amina impedida usado en la presente invención es de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso, y aún más preferentemente de 0,3 a 3 partes en peso, por 100 partes en peso de epihalohidrina. Cuando la cantidad de adición está por debajo del intervalo, el efecto de la mejora de la resistencia al calor es pequeño, y cuando la cantidad de adición excede el intervalo, tal cantidad no es económica.

30 [0057] Se pueden añadir a la composición de caucho para vulcanización de la presente invención un antioxidante, un absorbente de ultravioleta y un estabilizador de luz convencionales usados generalmente según necesidades. Los ejemplos del antioxidante convencional incluyen antioxidantes de tipo amina, de tipo fenol, de tipo tiourea, de tipo cera especial, de tipo tioácido orgánico y de tipo ácido fosforoso. Un antioxidante particularmente preferente es una sal de níquel de ácido dialquilditiocarbámico. En el caso de que no se use un compuesto de níquel, son preferentes los antioxidantes de tipo fenol, de tipo tioácido orgánico y de tipo ácido fosforoso. La cantidad de adición del antioxidante es de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0 a 5 partes en peso, y aún más preferentemente de 0 a 3 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina. El antioxidante se puede usar solo o en forma de mezclas de dos o más de los mismos.

[0058] Los absorbentes de ultravioleta convencionales incluyen derivados del ácido salicílico, de tipo benzofenona y de tipo benzotriazol.

45 [0059] La cantidad de adición de estos absorbentes de ultravioleta es de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0 a 5 partes en peso, y aún más preferentemente de 0 a 3 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina. El absorbente de ultravioleta se puede usar solo o en forma de mezclas de dos o más de los mismos.

[0060] Los antioxidantes convencionales se ejemplifican a continuación.

50 [0061] La sal de níquel de ácido dialquilditiocarbámico incluye dietilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de níquel, y diisononilditiocarbamato de níquel.

55 [0062] El antioxidante de amina incluye fenil-α-naftilamina, fenil-β-naftilamina, p-(p-tolueno-sulfonilamida)-difenilamina, 4,4'-(α,α'-dimetilbencil)difenilamina, 4,4'-dioctil-difenilamina, el producto de reacción a alta temperatura de difenilamina y acetona, el producto de reacción a baja temperatura de difenilamina y acetona, el producto de



reacción a baja temperatura de difenilamina, anilina y acetona, el producto de reacción de difenilamina y diisobutileno, difenilamina octilada, difenilamina dioctilada, p,p'-dioctil-difenilamina, mezcla de difenilaminas octiladas, difenilamina sustituida, difenilamina alquilada, mezcla de difenilaminas alquiladas, mezcla de fenoles alquil- y aralquil-sustituidos con difenilamina aralquilada, derivados de difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(3-metacriloloxi-2-hidroxiopropil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, mezcla de dialil-p-fenilendiaminas, fenil, hexil-p-fenilendiamina, fenil y octil-p-fenilendiamina. Otros antioxidantes de amina incluyen condensados de amina aromática y cetona alifática, condensado butil aldehído-anilina, producto polimérico de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinona, y 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina.

**[0063]** El antioxidante de fenol incluye 2,5-di-(t-amil)-hidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona e hidroquinona monometil éter. El tipo monofenol incluye 1-oxi-3-metil-4-isopropilbenceno, 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenol, butilhidroxianisol, 2-(1-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butil- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol, fenol alquilado, fenol sustituido con aralquilo, derivado de fenol, 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-metilenbis(6- $\alpha$ -metilbencil-p-cresol), 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-terc-butilcresol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 1,1'-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,2'-dihidroxil-3,3'-di-( $\alpha$ -metilciclohexil)-5,5-dimetil-difenilmetano, bisfenol alquilado, el producto de reacción de butilación entre p-cresol y dicitlopentadieno, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, isocianurato de 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil), acrilato de 2-terc-butil-6-(3'-terc-butil-5'-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenilo, acrilato de 2-[1-(2-hidroxil-3,5-di-terc-pentilfenil)etil]-4,6-di-terc-pentil-fenilo, 3,9-bis[2-{3(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaesp[5,5]undecano, éster de ácido 3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)etilenbutárico, triéster 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico de 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-s-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, cloruro de polifenol de ácido polialquil fosforoso modificado, 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol), 4,4'-di- y tri-tiobis(6-terc-butil-o-cresol), sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-terc-butifenol), 2,2-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), 3-(4'-hidroxil-3',5'-di-terc-butil-fenil)propionato de n-octadecilo, tetraquis[metilen-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, pentaeritritol-tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], trietilenglicol-bis[3-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato], 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], 2,4-bis(n-octiltilio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-anilino)-1,3,5-triazina, isocianurato de tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil), 2,2-tiodietilenbis[3-(3,5-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], N,N'-hexametenbis(3,5-terc-butil-4-hidroxi-hidrocínamida), 2,4-bis[(octiltilio)metil]-o-cresol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dietilo, tetraquis[metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínamato)]metano, éster de octadecilo del ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, fenol impedido, bisfenol impedido, 2-hidroxinaftaleno-3-carbonil-2'-metoxianilida, 2-hidroxinaftalen-3-carbonil-2'-metilanilida, 2-hidroxinaftalen-3-carbonil-4'-metoxianilida, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)trifenilmetano, 2-hidroxinaftalen-3-carbonil-anilida, y 1,1'-bis(4,4'-N,N'-dimetilaminofenil)ciclohexano.

**[0064]** El antioxidante de tiourea incluye 1,3-bis(dimetil aminopropil)-2-tiourea y tributil tiourea. El antioxidante de tioácido orgánico incluye tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, 3,3'-tiodipropionato de dimiristilo, 3,3'-tiodipropionato de ditridecilo, pentaeritritol-tetraquis( $\beta$ -lauril tiopropionato), y tiodipropionato de dilaurilo.

**[0065]** El antioxidante de ácido fosforoso incluye fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de tris(mezcla de mono- y dinonilfenilo), fosfito de mono(2-etilhexilo) y difenilo, fosfito de difenilo y monotridecilo, fosfito de difenilo e isodecilo, fosfito de difenilo e isoocitilo, fosfito de difenilo y nonilfenilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tris(tridecilo), fosfito de triisodecilo, fosfito de tris(2-etilhexilo), fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de tetrafenildipropilenglicol, tetrafosfito de tetrafeniltetra(tridecil)pentaeritritol, 1,1,3-tris(2-metil-4-di-tridecilsfosfito-5-terc-butilfenil)butano, 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-terc-butil-di-tridecilsfosfito), fluorofosfito de 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), fosfito de 4,4'-isopropilidendifenol y alquilo (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>), neopentanotetraailbis(2,4-di-terc-butilfenilfosfito) cíclico, neopentanotetraailbis(2,6-di-terc-butil-4-fenilfosfito) cíclico, neopentanotetraailbis(nonilfenilfosfito) cíclico, difosfito de bis(nonilfenil)pentaeritritol, hidrogenofosfito de dibutilo, difosfito de diestearilo y pentaeritritol, y polímero de fosfito de pentaeritritol bisfenol A hidrogenado.

**[0066]** Los absorbentes de ultravioleta se ejemplifican a continuación.

**[0067]** El derivado de ácido salicílico incluye salicilato de fenilo y salicilato de p-t-butilfenilo. El compuesto de benzofenona incluye 2,4-hidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4-dimetoxibenzofenona, trihidrato de 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, 2,2',4,4-tetrahidroxibenzofenona, 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-acriloloxietoxibenzofenona, polímero de 4-(2-acriloloxietoxi)-2-hidroxibenzofenona, éster de n-hexadecilo del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoico, y bis(5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxifenil)metano.

**[0068]** El compuesto de benzotriazol incluye 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3',5'-di-t-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3',5'-di-t-butil-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxil-5'-t-octilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3',5'-di-t-amilfenil)benzotriazol, 2-[2'-hidroxil-3'-(3",4",5",6"-tetrahidroftalimidometil)-5'-metilfenil]benzotriazol, 2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-

benzotriazol-2-il)fenol, y 2-[2-hidroxi-3,5-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)fenil]-2H-benzotriazol.

**[0069]** El otro absorbente de ultravioleta incluye derivado de anilida oxálica, 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-benzoato de 2,4-di-t-butilfenilo, 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 1,3-bis(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)-2-propilo, metacrilato de 1,3-bis(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)-2-propilo, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico, o-benzoilbenzoato de metilo, 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo, 2-hidroxi-4-benciloxibenzofenona, [2,2'-tiobis(4-t-octilfenolato)]-n-butilamina níquel II, [2,2'-tiobis(4-t-octilfenolato)]-2-etilhexilamina níquel II, y estabilizador de luz de semicarbazona.

**[0070]** El antioxidante y el absorbente de ultravioleta no se limitan a estos siempre que su efecto no perjudique a la presente invención. En la presente invención, en el caso de que se use el antioxidante y similares en combinación con una sal de cobre del ácido ditiocarbámico, los ejemplos de las combinaciones que pueden obtener un efecto particularmente preferente incluyen la combinación de una sal de cobre del ácido ditiocarbámico y dibutilditiocarbamato de níquel, la combinación de una sal de cobre del ácido ditiocarbámico, dibutilditiocarbamato de níquel y un antioxidante de tipo benzoimidazol, y la combinación de una sal de cobre del ácido ditiocarbámico, un antioxidante de tipo benzoimidazol y un estabilizador de luz de amina impedida.

**[0071]** Se pueden añadir opcionalmente a la composición de caucho para vulcanización de la presente invención otros aditivos distintos a los anteriores, tales como lubricantes, cargas, agentes de refuerzo, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, retardadores de la combustión, adyuvantes de formación de espuma, agentes conductivos y agentes antiestáticos, siempre que su efecto no perjudique a la presente invención. Además, la composición de caucho para vulcanización de la presente invención se pueden mezclar con cauchos, resinas y similares usados generalmente en la técnica de este campo en un intervalo en el que no se pierdan las características de la presente invención.

**[0072]** Para producir la composición de caucho para vulcanización de la presente invención, se puede usar cualquier medio de mezcla usado en el campo del procesamiento convencional de polímeros, por ejemplo, rodillos de mezcla, mezclador Banbury y diversas clases de amasadoras. El material de caucho vulcanizado de la presente invención se obtiene generalmente por calentamiento de la composición de caucho para vulcanización de la presente invención de 100 °C a 200 °C. El tiempo de vulcanización varía dependiendo de la temperatura, pero es generalmente de 0,5 minutos a 300 minutos. El método de moldeo de vulcanización puede ser cualquier método tal como moldeo de compresión por molde, moldeo de inyección, y calentamiento con vapor, baño de aceite, rayos infrarrojos o microondas.

**[0073]** El vulcanizado de la presente invención se puede aplicar ampliamente al campo en el que se usa generalmente caucho de epihalohidrina. El vulcanizado es útil, por ejemplo, como material de caucho tal como diversas mangueras laminadas de combustible, mangueras laminadas de aire, tubos, cinturones, diafragmas y juntas para uso en automatización, y como material de caucho para equipamiento y aparataje industrial en general.

**[0074]** La presente invención se describe de forma específica por referencia a Ejemplos y a Ejemplos Comparativos. Sin embargo, no se interpreta que la presente invención se limite a los Ejemplos siempre que la realización no se aparte del ámbito de la presente invención.

**[0075]** Los componentes de cada composición usada en los Ejemplos son los que siguen.

Caucho de epihalohidrina 1: Copolímero de epiclorohidrina-óxido de etileno, EPICHLOMER C, un producto de Daiso Co., Ltd.

Caucho de epihalohidrina 2: Homopolímero de epiclorohidrina, EPICHLOMER H, un producto de Daiso Co., Ltd.

Negro de humo: SEAST OS, un producto de Tokai Carbon Co., Ltd.

Plastificante: ADECACIZER RS-107, un producto de ADEKA Corporation.

Lubricante: SPLENDER R-300, un producto de Kao Corporation.

Sal de cobre del ácido ditiocarbámico: dimetilditiocarbamato de cobre, NOCCLEL TTCu, un producto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Sal de molibdeno de ácido dialquiltiocarbámico, ADEKA SAKURA-LUBE 600, un producto de ADEKA Corporation.

Sal de cobalto de ácido dialquiltiocarbámico: dietilditiocarbamato de cobalto.

Antioxidante de tipo benzoimidazol: 2-mercaptobenzoimidazol, NOCRAC MB, un producto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Estabilizador de luz de amina impedida: sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), SANOL LS-765, un producto de Sankyo Lifetech.

Aceptor de ácido, óxido de magnesio: óxido de magnesio, KYOWAMAG 150, un producto de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

Aceptor de ácido, hidrotalcita: hidrotalcita sintética, DHT-4A, un producto de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

Aceptor de ácido, carbonato de calcio: POLVO ROJO DE CARBONATO DE CALCIO, un producto de Shiraiishi Kogyo Kaisha, Ltd.

Aceptor de ácido, carbonato sódico: DYNAMAR RC5251Q, un producto de 3M.  
 Acelerador, sal de DBU: sal de resina de fenol de DBU, P-152, un producto de Daiso Co., Ltd.  
 Acelerador, sal sódica de ácido graso: sebato sódico, NS SOAP, un producto de Kao Corporation.  
 Acelerador, DPG: 1,3-difenilguanidina, NOCCELER D, un producto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.  
 Acelerador, sal de fosfonio cuaternario: DYNAMAR FX5166, un producto de 3M.  
 Retardador, PVI: N-ciclohexiltioftalimida, RETARDER CTP, un producto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.  
 Retardador, ZnPDC: N-pentametilenditiocarbamato de cinc, NOCCELER ZP, un producto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.  
 Retardador, CZ: NOCCELER CZ, un producto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.  
 Agente de vulcanización de tipo quinoxalina: 6-metilquinoxalina-2,3-tiocarbonato, DISONET XL-21S, un producto de Daiso Co., Ltd.  
 Agente de vulcanización de tipo triazina: trimercapto-s-triazina, OF-100, un producto de Daiso Co., Ltd.  
 Agente de vulcanización de tipo poliol: bisfenol AF, DYNAMAR FC5157, un producto de 3M.  
 Agente de vulcanización, ETU: etilentiourea, ACCEL 22S, un producto de Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.

**[Ejemplos]**

Ejemplos 1 a 16 y Ejemplos Comparativos 1 a 8

**[0076]** Los componentes mostrados en la parte superior (componentes descritos por encima de la entrada "Los componentes anteriores se amasaron con una amasadora") de las Tablas 1, 3, 5 y 7 se amasaron en las proporciones mostradas en cada tabla usando una amasadora que tiene un volumen de 1 litro ajustada a una temperatura de 120 °C. El material amasado obtenido se sacó de la amasadora, y se introdujo en rodillos abiertos de 17,78 cm ajustados a una temperatura superficial de 70 °C. Los componentes mostrados en la parte inferior (componentes descritos por debajo de la entrada "Los siguientes componentes se amasaron con un rodillo") de las Tablas 1, 3, 5 y 7 se introdujeron en las proporciones mostradas en cada tabla en los rodillos abiertos, y la mezcla completa se amasó para preparar una lámina de caucho sin vulcanizar. La lámina de caucho sin vulcanizar obtenida se presionó y se vulcanizó a 170 °C durante 15 minutos para obtener un vulcanizado primario que tiene un espesor de 2 mm. El vulcanizado primario se calentó después en un horno de aire a 150 °C durante 2 horas para obtener un vulcanizado secundario. Se evaluaron el ensayo de tracción (propiedades iniciales y propiedades después de calentamiento), el ensayo de dureza, la resistencia al calor y la resistencia al ozono del vulcanizado secundario. Los ensayos de evaluación se llevaron a cabo de acuerdo con los métodos descritos en JIS K6251, JIS k6253, JIS K6257 y JIS K6259, respectivamente. El ensayo de ozono se llevó a cabo en condiciones de ensayo estáticas de concentración de ozono: 50 pphm, temperatura: 40 °C y elongación de la muestra: 50%.

**[0077]** Los resultados obtenidos para cada método de ensayo se muestran en las Tablas 2, 4, 6 y 8. En las Tablas, M100 significa el esfuerzo de tracción para una elongación de un 100% definido en el ensayo de tracción de JIS K6251, TB significa la resistencia a la tracción definida en el ensayo de tracción de JIS K6251, EB significa la elongación en la ruptura definida en el ensayo de tracción de JIS K6251, y HS significa la dureza definida en el ensayo de dureza de JIS K6253. Además, los símbolos del ensayo de resistencia al ozono significan los siguientes estados de agrietamiento en JIS K6259.

**[0078]** El criterio de evaluación del ensayo de resistencia al ozono es como sigue.

N.C: Sin grietas

A-1: Aunque no se observan visualmente, las grietas que se pueden observar con una lente de una potencia de 10 aumentos están presentes en pequeño número.

B-1: Aunque no se observan visualmente, las grietas que se pueden observar con una lente de una potencia de 10 aumentos están presentes en gran número.

C-2: Las grietas que se pueden observar visualmente están presentes en un número incontable.

C-3: Las grietas que son profundas y son relativamente grandes (menores de 1 mm) están presentes en un número incontable.

Tabla 1 (Compuestos de los Ejemplos, cantidad de componente: partes en peso)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Caucho de epihalohidrina 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Caucho de epihalohidrina 2										100

ES 2 402 635 T3

(continuación)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Negro de humo	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Plastificante	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Lubricante	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Sal de cobre del ácido ditiocarbámico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Antioxidante de tipo benzoimidazol			0,5	0,5	0,5		0,5		0,5	0,5
Estabilizador de luz de amina impedida				1						1
Aceptor de ácido, óxido de magnesio	3					3	3			
Aceptor de ácido, hidrotalcita	3	3	3	3	3					3
Aceptor de ácido, carbonato de calcio						5	5			
Aceptor de ácido, carbonato sódico								12	12	
Acelerador, sal de DBU	1									
Los componentes anteriores se amasaron con una amasadora.										
Los siguientes componentes se amasaron con un rodillo.										
Acelerador, sal sódica de ácido graso		3	3	3	3					3
Acelerador, DPG						0,5	0,5			
Acelerador, sal de fosfonio cuaternario								1	1	
Retardador, PVI	1	1	1	1	1	1	1			1
Retardador, ZnPDC	0,5									
Agente de vulcanización de tipo quinoxalina	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7					1,7
Agente de vulcanización de tipo triazina						0,9	0,9			
Agente de vulcanización de tipo polioli								2	2	

ES 2 402 635 T3

Tabla 2 (Resultados de los ensayos de los Ejemplos)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Propiedades iniciales										
M100 (MPa)	3,9	3,7	3,8	3,7	3,5	3,9	4,1	5,0	5,1	3,7
TB (MPa)	13,3	12,8	12,8	12,9	12,6	10,8	10,7	13,1	13,3	11,5
EB (%)	470	480	470	485	500	430	415	280	270	520
HS (JISA)	73	70	70	70	70	71	72	75	76	73
Resistencia al calor después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 72 horas										
M100 (MPa)	4,7	4,9	5,6	5,8	5,3	5,2	5,3	6,1	6,1	6,8
TB (MPa)	9,0	10,8	11,5	12,5	11,4	9,1	10,8	8,8	10,6	14,6
EB (%)	250	220	230	250	255	210	220	205	215	305
HS (JISA)	76	74	75	75	75	74	75	77	78	82
Después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 168 horas										
M100 (MPa)	3,8	4,4	5,1	5,1	5,0	4,3	4,5	5,1	5,2	6,5
TB (MPa)	7,1	8,2	8,6	9,1	8,5	6,1	7,9	6,0	7,5	12,1
EB (%)	210	175	200	210	220	140	150	155	160	265
HS (JISA)	77	75	76	76	76	76	76	79	79	85
Resistencia al ozono										
Estado de la muestra después de 3 días	A-1	A-1	N.C.	N.C.	A-1	A-1	N.C.	A-1	N.C.	N.C.
Estado de la muestra después de 7 días	A-1	A-1	N.C.	N.C.	B-1	A-1	N.C.	A-1	N.C.	N.C.

Tabla 3 (Composición de los Ejemplos, cantidad de componente: partes en peso)

	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
Caucho de epihalohidrina 1	100	100	100	100	100	20
Caucho de epihalohidrina 2						80
Negro de humo	50	50	50	50	50	50
Plastificante	10	10	10	10	10	10
Lubricante	3	3	3	3	3	3
Sal de cobre del ácido ditiocarbámico	0,01	0,03	0,06	0,15	0,4	0,1

ES 2 402 635 T3

(continuación)

	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
Antioxidante de tipo benzoimidazol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Estabilizador de luz de amina impedida	1	1	1	1	1	1
Aceptor de ácido, hidrotalcita	3	3	3	3	3	3
Los componentes anteriores se amasaron con una amasadora.						
Los siguientes componentes se amasaron con un rodillo.						
Acelerador, sal sódica de ácido graso	3	3	3	3	3	3
Retardador, PVI	1	1	1	1	1	1
Agente de vulcanización de tipo quinoxalina	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Tabla 4 (Resultados de los ensayos de los Ejemplos)

	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
Propiedades iniciales						
M100 (MPa)	3,9	3,9	3,8	3,7	3,6	3,6
TB (MPa)	12,9	13,0	12,8	12,7	12,7	12,3
EB (%)	470	465	480	490	500	510
HS (JISA)	70	70	70	70	69	71
Resistencia al calor después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 72 horas						
M100 (MPa)	5,0	5,2	5,8	5,7	5,6	6,2
TB (MPa)	10,4	11,0	12,5	12,4	12,3	13,7
EB (%)	220	220	245	250	245	295
HS (JISA)	72	74	75	75	74	79
Después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 168 horas						
M100 (MPa)	4,2	4,8	5,0	5,1	5,0	5,8
TB (MPa)	7,9	8,3	9,0	8,9	8,9	11,0
EB (%)	180	185	205	215	220	250
HS (JISA)	71	75	76	76	75	81
Resistencia al ozono						
Estado de la muestra después de 3 días	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	A-1	N.C.
Estado de la muestra después de 7 días	N.C.	N.C.	N.C.	A-1	A-1	N.C.

Tabla 5 (Composición de los Ejemplos Comparativos, cantidad de componente: partes en peso)

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Caucho de epihalohidrina 1	100	100	100	100	100	100
Negro de humo	50	50	50	50	50	50
Plastificante	10	10	10	10	10	10
Lubricante	3	3	3	3	3	3

ES 2 402 635 T3

(continuación)

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Sal de cobre del ácido ditiocarbámico			0,7	0,1		
Sal de molibdeno de ácido dialquiltiocarbámico					0,1	
Sal de cobalto de ácido dialquilditiocarbámico						0,1
Antioxidante de tipo benzoimidazol		0,5				
Aceptor de ácido, hidrotalcita	3	3	3	3	3	3
Los componentes anteriores se amasaron con una amasadora.						
Los siguientes componentes se amasaron con un rodillo.						
Acelerador, sal sódica de ácido graso	3	3	3		3	3
Acelerador, azufre				0,1		
Retardador, PVI	1	1	1		1	1
Retardador, CZ				1		
Agente de vulcanización de tipo quinoxalina	1,7	1,7	1,7		1,7	1,7
Agente de vulcanización, ETU				1,2		

Tabla 6 (Resultados de los ensayos de los Ejemplos Comparativos)

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Propiedades iniciales						
M100 (MPa)	3,9	3,9	3,2	4,3	3,8	3,8
TB (MPa)	13,0	12,9	12,6	13,1	12,9	13,0
EB (%)	460	460	535	400	475	490
HS (JISA)	70	70	69	73	70	70
Resistencia al calor después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 72 horas						
M100 (MPa)	3,7	4,8	4,5	4,6	4,3	4,2
TB (MPa)	5,0	6,8	8,8	8,5	8,6	8,5
EB (%)	200	150	230	200	270	260
HS (JISA)	71	74	74	75	75	74

ES 2 402 635 T3

(continuación)

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 168 horas						
M100 (MPa)		-	3,9	3,7	3,4	3,3
TB (MPa)	Deterioro por ablandamiento	4,5	5,8	4,8	5,1	5,0
EB (%)		90	170	150	200	195
HS (JISA)		74	74	76	73	73
Resistencia al ozono						
Estado de la muestra después de 3 días	B-1	A-1	C-3	B-1	B-1	B-1

Tabla 7 (Composición de los Ejemplos Comparativos, cantidad de componente: partes en peso)

	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
Caucho de epihalohidrina 1	100	100
Negro de humo	50	50
Plastificante	10	10
Lubricante	3	3
Aceptor de ácido, hidrotalcita		
Aceptor de ácido, óxido de magnesio	3	
Aceptor de ácido, carbonato de calcio	5	
Aceptor de ácido, carbonato sódico		12
Los componentes anteriores se amasaron con una amasadora.		
Los siguientes componentes se amasaron con un rodillo.		
Acelerador, sal sódica de ácido graso		
Acelerador, DPG	0,5	
Acelerador, sal de fosfonio cuaternario		1
Retardador, PVI	1	
Agente de vulcanización de tipo quinoxalina		
Agente de vulcanización de tipo triazina	0,9	
Agente de vulcanización de tipo poliol		2

Tabla 8 (Resultados de los ensayos de los Ejemplos Comparativos)

	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
Propiedades iniciales		
M100 (MPa)	4,1	5,1
TB (MPa)	10,6	13,3
EB (%)	420	295
HS (JISA)	71	76



(continuación)

	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
Resistencia al calor después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 72 horas M100(MPa) TB (MPa) EB (%) HS (JISA)	Deterioro por ablandamiento	Deterioro por ablandamiento
Después de envejecimiento con calor a 150 °C durante 168 horas M100(MPa) TB (MPa) EB (%) HS(JISA)	Deterioro por ablandamiento	Deterioro por ablandamiento
Resistencia al ozono Estado de la muestra después de 3 días	B-1	B-1

5 **[0079]** En la presente invención, una buena resistencia al calor significa que la resistencia a la tracción TB después del ensayo de resistencia al calor del vulcanizado secundario es elevada. En las Tablas 2 y 4, los vulcanizados de los Ejemplos 1 a 18 muestran todos ellos una resistencia al calor y una resistencia al ozono excelentes.

10 **[0080]** Por el contrario, en las composiciones de los Ejemplos Comparativos 1, 2, 5, 6, 7 y 8 que no cuentan con una sal de cobre del ácido ditiocarbámico que es el componente esencial de la presente invención, y en la composición del Ejemplo Comparativo 4 que usa un agente de vulcanización diferente al de la presente invención, los vulcanizados secundarios tienen una mala resistencia al calor.

15 **[0081]** En la composición del Ejemplo Comparativo 3 en la que la cantidad de adición de la sal de cobre del ácido ditiocarbámico excede el intervalo de la presente invención, la resistencia al ozono del vulcanizado secundario es considerablemente mala.

**[0082]** Como es evidente a partir de la comparación entre los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, el vulcanizado obtenido a partir de la composición de la presente invención tiene una resistencia al calor y una resistencia al ozono excelentes.

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición de caucho para vulcanización que comprende un caucho de epihalohidrina como único componente de caucho, y (a) 100 partes en peso de un caucho de epihalohidrina, (b) de 0,01 a 0,5 partes en peso de una sal de cobre del ácido ditiocarbámico, (c) un aceptor de ácido, y (d) un agente de vulcanización de tipo politiol o un agente de vulcanización de tipo polioli.
- 10 **2.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de vulcanización de tipo politiol (d) es un agente de vulcanización de tipo triazina.
- 3.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el agente de vulcanización de tipo politiol (d) es 2,4,6-trimercapto-s-triazina.
- 15 **4.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de vulcanización de tipo politiol (d) es un agente de vulcanización de tipo quinoxalina.
- 5.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el agente de vulcanización de tipo politiol (d) es 6-metilquinoxalina-2,3-tiocarbonato.
- 20 **6.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un antioxidante de tipo benzoimidazol (e).
- 7.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un estabilizador de luz de amina impedida (f).
- 25 **8.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cantidad de adición de la sal de cobre del ácido ditiocarbámico (b) es de 0,01 a 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina (a).
- 30 **9.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la cantidad de adición de la sal de cobre del ácido ditiocarbámico (b) es de 0,05 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de caucho de epihalohidrina (a).
- 35 **10.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el aceptor de ácido (c) es carbonato sódico.
- 11.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el aceptor de ácido (c) es un compuesto metálico y/o un cristal inorgánico microporoso.
- 40 **12.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el aceptor de ácido (c) es un cristal inorgánico microporoso seleccionado entre el grupo que consiste en hidrotalcita sintética, compuesto de clatrato de Li-Al y zeolita sintética, o una mezcla del cristal inorgánico microporoso y un compuesto metálico.
- 45 **13.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el aceptor de ácido (c) es hidrotalcita sintética o una mezcla de hidrotalcita sintética y un compuesto metálico.
- 14.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además una sal sódica de ácido graso y/o una sal potásica de ácido graso, como acelerador de la vulcanización (g), y en la que el aceptor de ácido (c) es un cristal inorgánico microporoso seleccionado entre el grupo que consiste en hidrotalcita sintética, compuesto de clatrato de Li-Al y zeolita sintética.
- 50 **15.** La composición de caucho para vulcanización de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el acelerador de la vulcanización (g) es una sal sódica de ácido graso y/o una sal potásica de ácido graso, y el aceptor de ácido (c) es hidrotalcita sintética.
- 55 **16.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el caucho de epihalohidrina (a) es un homopolímero de epiclorohidrina o una mezcla de un homopolímero de epiclorohidrina y otro caucho de epihalohidrina, y la mezcla contiene el homopolímero de epiclorohidrina en una cantidad mayor o igual a 70 partes en peso.
- 60 **17.** La composición de caucho para vulcanización que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que no contiene compuestos de níquel.
- 65 **18.** Un vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho para vulcanización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

19. Un componente de caucho para automoción que comprende el vulcanizado de acuerdo con la reivindicación 18.