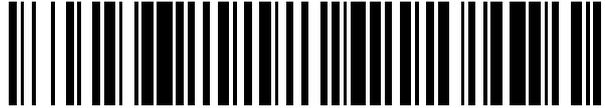


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 326**

51 Int. Cl.:

C08L 11/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/36 (2006.01)

C08F 36/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2008 E 08830351 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2189498**

54 Título: **Composición de caucho de cloropreno y uso de la misma**

30 Prioridad:

14.09.2007 JP 2007238945

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

01.10.2013

73 Titular/es:

**DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
(100.0%)**

**1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**ABE, YASUSHI y
ISHIGURO, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 424 326 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 de cloropreno y uso de la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de caucho de cloropreno que contiene un negro de humo específico. Adicionalmente, se refiere a un caucho vulcanizado obtenido vulcanizando la composición de caucho de cloropreno, y a un miembro de caucho para un automóvil, un tubo flexible, un artículo moldeado de caucho y un aislante de vibraciones de caucho, que comprende el caucho vulcanizado.

Antecedentes de la técnica

Un caucho de cloropreno tiene excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la intemperie, retardo de llama etc. y se usa ampliamente como un material para componentes de caucho industriales. Las propiedades requeridas para tales componentes de caucho industriales son notablemente altas, y se requiere uno que mantenga las propiedades anteriores, tales como propiedades mecánicas, resistencia a la intemperie y retardo de llama y que además tenga excelente resistencia al ozono y resistencia al calor.

Como un medio para mejorar la resistencia al ozono de un caucho de cloropreno, se conoce una técnica que consiste en combinar un caucho de polímero de epiclorhidrina y un vulcanizador (por ejemplo, Documento de Patente 1), una composición de caucho que comprende un caucho de copolímero de etileno/propileno/dieno y una combinación de antioxidante (por ejemplo, Documentos de Patente 2 y 3), etc.

Como un medio para mejorar la resistencia al calor de un caucho de cloropreno, se conoce una técnica que consiste en combinar un caucho de cloropreno con una sal de aluminio de un ácido graso específico (por ejemplo, Documento de Patente 4) o una técnica que consiste en combinar un caucho de cloropreno con un negro de humo específico, un polvo de cinc y un plastificante específico (por ejemplo Documento de Patente 5) etc.

Documento de Patente 1: JP-A-2004-123887
Documento de Patente 2: JP-A-H09-291178
Documento de Patente 3: JP-A-H02-189342
Documento de Patente 4: JP-A-2005-281629
Documento de Patente 5: JP-A-2005-060581

Descripción de la invención**Objeto a conseguir por la invención**

Los cauchos de cloropreno obtenidos mediante lo divulgado en los Documentos de Patente 1 a 3 tenían un equilibrio insuficiente de propiedades mecánicas, compresión remanente y resistencia al calor, aunque la resistencia al ozono mejoró. Adicionalmente, la composición de caucho de cloropreno que contenía un caucho de copolímero de etileno/propileno/dieno tenía una resistencia al calor insuficiente, puesto que se usa azufre como vulcanizador. Los cauchos de cloropreno mediante lo divulgado en los Documentos de Patente 4 y 5 tenían una resistencia al calor mejorada, pero se requería que tuvieran una resistencia al calor adicional con el fin de usarlos en un entorno más severo.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho de cloropreno con la que puede obtenerse un caucho vulcanizado que tiene una resistencia al calor mejorada sin afectar a las propiedades mecánicas, la compresión remanente y la fatiga a tensión, y proporcionar un miembro de caucho para un automóvil, un tubo flexible, un artículo moldeado de caucho y un aislante de vibraciones de caucho, que comprenda el caucho vulcanizado.

En este documento, un artículo moldeado de caucho es uno que se obtiene llenando un molde para vulcanización con una composición de caucho de cloropreno o con una composición de caucho de cloropreno y un metal, fibras o similares en combinación, seguido del calentamiento a presión para moldear la composición en una forma predeterminada, seguido de vulcanización.

Medio para conseguir el objeto

Es decir, la presente invención proporciona una composición de caucho de cloropreno, que comprende 100 partes en masa de al menos un caucho de cloropreno seleccionado entre el grupo que consiste en un caucho de cloropreno modificado con xantógeno y un caucho de cloropreno modificado con mercaptano, y de 15 a 200 partes en masa de un negro de humo que tiene un tamaño de partícula promedio en número de 70 a 600 nm y que tiene una absorción de aceite DBP de 15 ml/100 g a 60 ml/100 g por el método A de absorción de aceite de JIS K6221 y de 0,1 a 3 partes en masa de un compuesto de imidazol por 100 partes en masa del caucho de cloropreno. El

compuesto de imidazol es preferentemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 2-mercaptobencimidazol y 1-bencil-2-etilimidazol.

La composición de caucho de cloropreno puede vulcanizarse para obtener un caucho vulcanizado.

5 Adicionalmente, el caucho vulcanizado puede utilizarse como un miembro de caucho para un automóvil, un tubo flexible, un artículo moldeado de caucho y un aislante de vibraciones de caucho.

10 Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse una composición de caucho de cloropreno con la que puede obtenerse un caucho vulcanizado que tiene una resistencia al calor mejorada y adicional sin afectar a las propiedades mecánicas, la compresión remanente y la fatiga a tensión. El caucho vulcanizado obtenido puede utilizarse como un miembro de caucho para un automóvil, un tubo flexible, un artículo moldeado de caucho y un aislante de vibraciones de caucho.

15 Mejor modo para realizar la invención

20 El caucho de cloropreno de la presente invención es un homopolímero de cloropreno o un copolímero de cloropreno con otro monómero copolimerizable con cloropreno. El monómero copolimerizable con cloropreno, por ejemplo puede ser 2,3-dicloro-1,3-butadieno, 1-cloro-1,3-butadieno, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, ácido acrílico o ácido metacrílico o un éster de los mismos y puede usarse dentro de un intervalo que satisfaga el objeto de la presente invención.

25 Entre ellos, como el monómero se usa preferentemente 2,3-dicloro-1,3-butadieno, 1-cloro-1,3-butadieno, isopreno o ácido metacrílico.

30 Un método de polimerización para obtener un caucho de cloropreno no está particularmente limitado y puede usarse un método de polimerización convencional. Por ejemplo, el caucho de cloropreno puede obtenerse por polimerización en emulsión de un monómero de cloropreno por un método convencional en presencia de un iniciador de polimerización usado habitualmente para la polimerización de cloropreno.

35 Como el iniciador de la polimerización, puede usarse un peróxido orgánico conocido que se usa habitualmente para polimerización en emulsión de cloropreno, tal como persulfato potásico, persulfato de amonio, persulfato sódico, peróxido de hidrógeno o hidroperóxido de t-butilo.

40 En el caso de realizar la polimerización en emulsión, un emulsionante no está particularmente limitado y puede usarse un emulsionante usando habitualmente para polimerización en emulsión de cloropreno, tal como una sal de metal alcalino de un ácido graso C₆₋₂₂ saturado o insaturado, una sal de metal alcalino de un ácido de colofonia o un ácido de colofonia deshidrogenada o una sal de metal alcalino de un condensado de formalina de ácido β-naftaleno sulfónico. Como el emulsionante, se usa preferentemente una sal de metal alcalino de un ácido de colofonia o un ácido de colofonia deshidrogenada.

45 La temperatura de polimerización y el grado final de conversión de cloropreno no están particularmente limitados. Sin embargo, la temperatura de polimerización es preferentemente de 0 a 50 °C, más preferentemente de 20 a 50 °C. Adicionalmente, se prefiere realizar la polimerización de manera que el grado de conversión final de cloropreno esté dentro de un intervalo del 50 al 95 % en masa, más preferentemente del 55 al 85% en masa. Para ajustar el grado final de conversión, cuando se consigue un grado de conversión deseado, se añade un inhibidor de la polimerización para terminar la reacción de polimerización para finalizar la polimerización.

50 Como el inhibidor de la polimerización, puede usarse un inhibidor de polimerización usado habitualmente, y éste no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede ser tiodifenilamina, 4-*terc*-butilcatecol o 2,2-metilenbis-4-metil-6-*terc*-butilfenol.

55 El cloropreno no reaccionado en la reacción de polimerización en emulsión se retira, por ejemplo mediante un método de separación con vapor y, después, se ajusta el pH de la solución, y se realizan las etapas de un método convencional, tales como congelación, lavado con agua y secado con aire caliente para obtener un caucho de cloropreno.

60 Un caucho de cloropreno de tipo modificado se clasifica en un tipo modificado con mercaptano, un tipo modificado con xantógeno y un tipo modificado con azufre, dependiendo del tipo de modificador del peso molecular.

65 En la presente invención, se usa al menos un tipo modificado de un caucho de cloropreno seleccionado del grupo que consiste en un caucho de cloropreno modificado con xantógeno y un caucho de cloropreno modificado con mercaptano.

Un caucho de cloropreno modificado con xantógeno tiene excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia a tracción y alargamiento a rotura en comparación con otros tipos modificados, y usándolo, puede obtenerse una composición de caucho de cloropreno que tiene tales propiedades mecánicas mejoradas.

- 5 Un caucho de cloropreno modificado con mercaptano tiene excelentes propiedades de enlace con un metal en comparación con otros tipos modificados, con lo que puede obtenerse una composición de caucho de cloropreno que tiene adhesión mejorada a un metal.

- 10 Un tipo modificado de mercaptano es uno que se obtiene usando como modificador del peso molecular un alquil mercaptano tal como n-dodecil mercaptano, *terc*-dodecilmercaptano u octil mercaptano.

Un tipo modificado con xantógeno es uno obtenido usando como modificador del peso molecular un compuesto de alquil xantógeno.

- 15 Tal caucho de cloropreno de tipo modificado puede ajustar apropiadamente las propiedades de una composición de caucho de cloropreno que pueden obtenerse mediante su uso en combinación. No está particularmente limitado pero en el caso de que un objeto sea mejorar la resistencia al calor de la composición de caucho de cloropreno, la proporción de mezcla de caucho de cloropreno modificado con mercaptano es preferentemente como máximo el 45% en masa, preferentemente como máximo el 40% en masa al 100% en masa del caucho de cloropreno total. El límite inferior no está particularmente limitado, aunque es del 5% en masa.
- 20

En la presente invención, un compuesto de imidazol se combina para mejorar la resistencia a fatiga contra, por ejemplo, la fatiga a tensión de un caucho de cloropreno, y puede usarse un producto disponible en el mercado.

- 25 El compuesto de imidazol no está particularmente limitado y puede ser, por ejemplo, 2-mercaptobencimidazol, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-metil-2-etilimidazol, 1-bencil-2-etilimidazol, 1-bencil-2-etil-5-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, trimelitato de 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-aminoetilimidazol, 1-aminoetil-2-metilimidazol, 1-aminoetil-2-etilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-metilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-fenilimidazol,
- 30 trimelitato de 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-undecilimidazol, aducto del ácido 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolil-(1)]etil-s-triacina/isocianúrico, 1-cianoetil-2-fenil-4,5-di-(cianoetoximetil)imidazol, N-(2-metilimidazolil-1-etil)urea, N,N'-bis-(2-metilimidazolil-1-etil)urea, 1-(cianoetilaminoetil)-2-metilimidazol, N,N'-[2-metilimidazolil-(1)-etil]-adipoildiamida, N, N'-[2-metilimidazolil-(1)-etil]-dodecano dioildiamida, N,N'-[2-metilimidazolil-(1)-etil]-eicosano dioildiamida, 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolil-(1)]etil-s-triacina, 2,4-diamino-6-[2'-undecilimidazolil-(1)]etil-s-triacina, cloruro de 1-dodecil-2-metil-3-bencilimidazol o cloruro de 1,3-dibencil-2-metilimidazol. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más de los mismos. Entre tales compuestos, particularmente cuando se usa 2-mercaptobencimidazol o 1-bencil-2-etilimidazol, el caucho de cloropreno se vulcaniza eficazmente y puede mejorarse la resistencia a fatiga, por ejemplo, la fatiga a tensión.

- 40 La cantidad del compuesto de imidazol combinado es de 0,1 a 3 partes en masa, preferentemente de 0,3 a 1,5 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de cloropreno modificado con xantógeno. Cuando la cantidad del compuesto de imidazol está dentro de tal intervalo, la resistencia a fatiga puede mejorarse sin disminuir la compresión remanente del caucho vulcanizado a obtener.

- 45 En la presente invención, el negro de humo es un agente de refuerzo combinado para mejorar las propiedades mecánicas de un caucho vulcanizado a obtener por vulcanización de la composición de caucho de cloropreno y puede usarse un producto disponible en el mercado.

- 50 El negro de humo es uno que tiene un tamaño de partícula promedio en número de 70 nm a 600 nm, preferentemente de 80 nm a 500 nm y que tiene una absorción de aceite DBP de 15 ml/100 g a 60 ml/100 g, preferentemente de 25 ml/100 g a 50 ml/100 g por el método A de absorción de aceite de JIS K6221. Si el tamaño de partícula promedio en número de la absorción de aceite DBP está fuera de tal intervalo, la resistencia al calor del caucho vulcanizado tiende a ser escasa y no se obtendrá una composición deseada de caucho de cloropreno.

- 55 La cantidad de negro de humo combinada puede ajustarse opcionalmente dependiendo de la dureza del caucho requerida de la composición de caucho de cloropreno. No está particularmente limitada, pero es de 15 a 200 partes en masa, preferentemente de 20 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de cloropreno, con lo que la resistencia al calor de la composición de caucho de cloropreno a obtener puede mejorar sin afectar a la elasticidad del caucho.

- 60 La composición de caucho de cloropreno de acuerdo con la presente invención se obtiene amasando el caucho de cloropreno del tipo modificado anterior, el compuesto de imidazol y un compuesto tal como negro de humo a una temperatura tal como la temperatura de vulcanización o menor. Como un aparato de amasado de la composición de caucho de cloropreno, puede mencionarse un aparato de amasado convencional tal como una mezcladora, una mezcladora banbury, una mezcladora de amasado o un rodillo doble. La composición de caucho de cloropreno obtenida puede moldearse de una forma deseada y después vulcanizarse para obtener un caucho vulcanizado. El
- 65

caucho vulcanizado obtenido puede moldearse de diversas maneras. Como un método para moldear la composición de caucho de cloropreno o el caucho vulcanizado, puede mencionarse un método convencional tal como moldeo por presión, extrusión o calandrado. Puede emplearse uno que se emplea en la industria del caucho convencional.

5 La vulcanización de la composición de caucho de cloropreno de la presente invención se realiza de la siguiente manera. Es decir, puede mencionarse la vulcanización con vapor empleada habitualmente o vulcanización UHF. La vulcanización con vapor es un medio para vulcanizar una composición de caucho de cloropreno no vulcanizada aplicando una presión y una temperatura mediante un gas a presión como medio de calentamiento. La vulcanización UHF es un medio para vulcanizar una composición de caucho de cloropreno plastificado por irradiación con
10 microondas. Adicionalmente, en el momento de la vulcanización por presión o moldeo por inyección, mientras una composición de caucho de cloropreno se mantiene en un molde para su moldeo, la temperatura del molde puede aumentarse a la temperatura de vulcanización para su vulcanización.

15 La temperatura de vulcanización puede ajustarse apropiadamente dependiendo de la proporción de mezcla de la composición de caucho de cloropreno y el tipo de vulcanizador, y normalmente preferentemente es de 140 a 200 °C, más preferentemente de 150 a 180 °C.

20 Con la composición de caucho de cloropreno de la presente invención, pueden combinarse diversos aditivos usados para un caucho de cloropreno convencional para conseguir las propiedades deseadas. Los aditivos pueden ser, por ejemplo, una carga distinta de negro de humo, un agente de refuerzo, un plastificante, un adyuvante de procesamiento, un antioxidante, un vulcanizador y un acelerador de la vulcanización.

25 La carga distinta de negro de humo y el agente de refuerzo, pueden ser, por ejemplo sílice, arcilla, talco o carbonato de calcio. Como su cantidad de adición, pueden añadirse dentro de un intervalo que no afecte a la resistencia al calor, y la cantidad de adición está preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 100 partes en masa, más preferentemente de 5 a 50 partes en masa por 100 partes en masa de la composición de caucho de cloropreno.

30 El plastificante no está particularmente limitado siempre y cuando sea un plastificante compatible con el caucho de cloropreno. Por ejemplo, puede ser un aceite vegetal tal como aceite de semilla de colza, un plastificante de ftalato, un DOS (dioctilo sebacato), un DOA (dioctil adipato), un plastificante de éster, un plastificante de éter/éster, un plastificante de tioéter, un aceite aromático o un aceite de nafteno y puede usarse uno o una pluralidad de los mismos en combinación dependiendo de las propiedades requeridas para la composición de caucho de cloropreno. La cantidad de adición del plastificante es de 5 a 50 partes en masa, preferentemente de 5 a 30 partes en masa por
35 100 partes en masa del caucho de cloropreno.

40 El adyuvante de procesamiento puede ser, por ejemplo, un ácido graso tal como ácido esteárico, un adyuvante de procesamiento de parafina tal como polietileno, o una amida de ácido graso, y puede añadirse en una cantidad de 0,2 a 10 partes en masa, preferentemente de 0,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de cloropreno.

45 Como el antioxidante, puede usarse un antioxidante común tal como uno de tipo amina, tipo imidazol, una sal metálica de ácido carbámico, uno de tipo fenol o una cera. Como un antioxidante que tiene un alto efecto de mejorar la resistencia al calor, puede mencionarse uno de tipo amina tal como 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina o difenilamina octilada, por ejemplo. Particularmente, la 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina tiene un alto efecto de mejorar la resistencia al calor. Tales antioxidantes pueden usarse en solitario o en combinación.

50 El vulcanizador no está particularmente limitado aunque preferentemente es un óxido metálico. Específicamente, pueden mencionarse óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de plomo, tetróxido de triplomo, trióxido de hierro, dióxido de titanio, óxido de calcio o hidrotalcita, por ejemplo. Pueden usarse en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad de adición de tal vulcanizador es preferentemente de 3 a 15 partes en masa, más preferentemente de 5 a 12 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de cloropreno. Adicionalmente, puede usarse en combinación con el siguiente acelerador de vulcanización para una vulcanización más eficaz.

55 Como el acelerador de vulcanización, puede usarse una tiourea, guanidina, tiuram o un acelerador de vulcanización tipo tiazol que se usa habitualmente para la vulcanización de un caucho de cloropreno, y se prefiere uno de tipo tiourea. El acelerador de vulcanización de tipo tiourea, por ejemplo, puede ser etilentiourea, dietiltiourea, trimetiltiourea, trietiltiourea o N,N'-difeniltiourea y se prefiere particularmente trimetiltiourea o etilentiourea. Adicionalmente, puede usarse también un acelerador de vulcanización tal como una mezcla de 3-metiltiazolidintiona-2, tiadiazol y fenilendimaleimida, dimetilamonio hidrógeno isoftalato o 1,2-dimercapto-1,3,4-tiadiazol derivado. Como el acelerador
60 de vulcanización pueden usarse dos o más de los mismos en combinación. La cantidad de adición de tal acelerador de vulcanización es preferentemente de 0,2 a 10 partes en masa, más preferentemente de 0,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa del caucho de cloropreno.

Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá en detalle adicionalmente con referencia a los Ejemplos, aunque la presente invención no está restringida a ellos de ninguna manera.

5 Ejemplos 1 a 9 y Ejemplos Comparativos 1 a 6

De acuerdo con la formulación de combinación identificada en la Tabla 1 o 2, el amasado se realizó usando un rodillo de 20,3 cm (8 pulgadas) para preparar una lámina que tenía un espesor de 2.3 mm.

10 En las Tablas, las cantidades de combinación del caucho de cloropreno modificado con xantógeno y similares están representadas por partes en masa.

15 La lámina obtenida se vulcanizó a presión en una condición en la que se la dejó reposar a 160 °C durante 20 minutos para preparar una muestra de lámina vulcanizada que tenía un espesor de 2 mm y una muestra para el ensayo de compresión remanente y se evaluaron propiedades físicas tales como la resistencia a tracción, el alargamiento a rotura y la dureza en estado normal, la resistencia al calor y la compresión remanente. Los métodos de ensayo para los ensayos respectivos fueron los siguientes.

20 Ensayo de las propiedades físicas del caucho

(1) Resistencia a tracción, alargamiento a rotura
Medida de acuerdo con JIS K6251.

25 (2) Dureza en estado normal
Medida de acuerdo con JIS K6253 usando un durómetro.

(3) Resistencia al calor

Una muestra de la cual se midió su dureza en estado normal, se dejó reposar en un horno de envejecimiento a 140 °C durante 10 días de acuerdo con JIS K6257, y después la dureza en estado normal se midió de nuevo para calcular el cambio en la dureza de la muestra. Cuando más pequeño es el valor absoluto del cambio de dureza mejor será la resistencia al calor.

(4) Compresión remanente

Se midió de acuerdo con JIS K6262 (condiciones de ensayo: se dejó reposar en un horno de envejecimiento a 120 °C durante 70 horas). Cuanto menor sea este valor (%), mayor es la fuerza de restauración cuando se comprime durante un largo de periodo de tiempo

35 (5) Fatiga a tensión

El número a rotura se determinó de acuerdo con JIS K6270 usando una muestra de ensayo del N° 3 a una temperatura de ensayo de 40 °C y un porcentaje de alargamiento del 0 al 100%. Cuanto mayor es el número a rotura, mejor es la fatiga a tensión.

40 En las Tablas 1 y 2, el caucho de cloropreno modificado con xantógeno es DCR-66 fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, el caucho de cloropreno modificado con mercaptano es DCR-36 fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha y el caucho de cloropreno modificado con azufre es DCR-40A fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha.

45 El negro de humo (MT) es Thermax N-990 (tamaño de partícula promedio en número: 450 nm, absorción de aceite DBP: 44 ml/ 100 g) fabricado por Cancarb, el negro de humo (FT) es Asahi Thermal FT (tamaño de partícula promedio en número: 80 nm, absorción de aceite DBP: 28 ml/100 g) fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd., el negro de humo (HAF) es SEAST 3 (tamaño de partícula promedio en número: 28 nm, absorción de aceite DBP: 101 ml/100 g) fabricado por TOKAI CARBON CO., LTD., el negro de humo (SRF) es SEAST S (tamaño de partícula promedio en número: 66 nm, absorción de aceite DBP: 68 ml/100 g) fabricado por TOKAI CARBON CO., LTD., el negro de humo (FEF) es SEAST SO (tamaño de partícula promedio en número: 43 nm, absorción de aceite DBP: 115 ml/100 g) fabricado por TOKAI CARBON CO., LTD., y el negro de humo (MAF) es SEAST 116 (tamaño de partícula promedio en número: 38 nm, absorción de aceite DBP: 133 ml/100 g) fabricado por TOKAI CARBON CO., LTD.

55 El plastificante es VULKANOL OT (plastificante de éter/tioéter) fabricado por LANXESS.

Como otros compuestos, se usaron productos disponibles en el mercado.

60

TABLA 1

	Ejemplo								
	1 *	2	3 *	4	5 *	6 *	7 *	8	9
Caucho de cloropreno modificado con xantógeno	100	100	100	100		55	70	100	100
Caucho de cloropreno modificado con mercaptano					100	45	30		
Caucho de cloropreno modificado con azufre									
4,4'-bis(α,α -dimetilbencil) difenilamina	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2-mercaptobencimidazol		0,5		0,5					2
1-bencil-2-etil imidazol								0,5	
Negro de humo (MT)	65	65			65	65	65	65	65
Negro de humo (FT)			65	65					
Negro de humo (HAF)									
Negro de humo (SRF)									
Negro de humo (FEF)									
Negro de humo (MAF)									
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
MgO	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Etilentiourea	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Disulfuro de tetrametiltiuram	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Plastificante VULKANOL OT	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Propiedades físicas del producto vulcanizado (condiciones de vulcanización: vulcanización a presión a 160 °C durante 20 minutos)									
Resistencia a tracción (MPa)	16,5	17,8	20,6	21,2	15,8	16,2	16,3	17,6	18,9
Alargamiento a rotura (%)	439	492	340	394	460	450	445	487	570
Dureza en estado normal (Durómetro-A)	62	62	63	63	62	62	62	62	63
Resistencia al calor: se deja reposar en un horno de envejecimiento a 140 °C durante 10 días (cambio de dureza)	+22	+22	+22	+22	+22	+22	+22	+22	+23
Compresión remanente: se deja reposar en un horno de envejecimiento a 120 °C durante 70 horas (%)	24	30	26	31	21	22	23	31	39
Fatiga a tensión 0-100%, temperatura de ensayo de tensión: 40 °C (diez mil veces)	80	100 o mayor	73	100 o mayor	65	71	76	100 o mayor	100 o mayor

* ejemplos de referencia

TABLA 2

5

	Ejemplo Comparativo					
	1	2	3	4	5	6
Caucho de cloropreno modificado con xantógeno	100	100	100	100	100	
Caucho de cloropreno modificado con mercaptano						100
Caucho de cloropreno modificado con azufre						
4,4'-bis(α,α -dimetilbencil) difenilamina	1	1	1	1	1	1
2-mercaptobencimidazol			0,5			
1-bencil-2-etil imidazol						
Negro de humo (MT)						65
Negro de humo (FT)						
Negro de humo (HAF)	30					
Negro de humo (SRF)		40	40			
Negro de humo (FEF)				30		
Negro de humo (MAF)					30	
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina	1	1	1	1	1	1
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5
MgO	4	4	4	4	4	4
Etilentiourea	1	1	1	1	1	1
Disulfuro de tetrametiltiuram	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Plastificante VULKANOL OT	10	10	10	10	10	10

	Ejemplo Comparativo					
	1	2	3	4	5	6
Propiedades físicas del producto vulcanizado (condiciones de vulcanización: vulcanización a presión a 160 °C durante 20 minutos)						
Resistencia a tracción (MPa)	23,7	20,5	21,5	22,2	20,5	21,0
Alargamiento a rotura (%)	420	378	441	360	386	530
Dureza en estado normal (Durómetro-A)	61	61	61	61	61	61
Resistencia al calor: se deja reposar en un horno de envejecimiento a 140 °C durante 10 días (cambio de dureza)	+31	+29	+29	+26	+27	+35
Compresión remanente: se deja reposar en un horno de envejecimiento a 120 °C durante 70 horas (%)	29	26	38	27	27	77
Fatiga a tensión 0-100%, temperatura de ensayo de tensión: 40 °C (diez mil veces)	70	74	100 o mayor	63	65	100 o mayor

5 A partir de los resultados mostrados en las Tablas 1 y 2, en los Ejemplos, la resistencia al calor es buena en comparación con los Ejemplos Comparativos, y las propiedades mecánicas tales como resistencia a tracción y alargamiento a rotura, la compresión remanente y la tensión a fatiga están dentro de un intervalo factible. Adicionalmente, en los Ejemplos (Ejemplos 3, 4, 8 y 9) en los que está contenido un compuesto de imidazol, la durabilidad era alta, de manera que el número a rotura de la fatiga a tensión era 1.000.000 o mayor.

10 **Aplicabilidad industrial**

15 Un caucho vulcanizado que puede obtenerse a partir de la composición de caucho de cloropreno de la presente invención tiene una excelente resistencia al calor sin afectar a las propiedades mecánicas, la compresión remanente, la fatiga a tensión, y es industrialmente muy útil como un material de un miembro de caucho para un automóvil, un tubo flexible, un artículo moldeado de caucho y un aislante de vibraciones de caucho.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de caucho de cloropreno, que comprende 100 partes en masa de al menos un caucho de cloropreno seleccionado entre el grupo que consiste en un caucho de cloropreno modificado con xantógeno y un caucho de cloropreno modificado con mercaptano, de 15 a 200 partes en masa de un negro de humo que tiene un tamaño de partícula promedio en número de 70 nm a 600 nm y que tiene una absorción de aceite DBP de 15 ml/100 g a 60 ml/100 g por el método A de absorción de aceite de JIS K6221, y de 0,1 a 3 partes en masa de un compuesto de imidazol.
- 10 2. La composición de caucho de cloropreno de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de imidazol es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en 2-mercaptobencimidazol y 1-bencil-2-etilimidazol.
- 15 3. Un caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho de cloropreno como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.
4. Un miembro de caucho para un automóvil, que comprende el caucho vulcanizado como se ha definido en la reivindicación 3.
- 20 5. Un tubo flexible, que comprende el caucho vulcanizado como se ha definido en la reivindicación 3.
6. Un artículo moldeado de caucho, que comprende el caucho vulcanizado como se ha definido en la reivindicación 3.
- 25 7. Un aislante de vibraciones de caucho, que comprende el caucho vulcanizado como se ha definido en la reivindicación 3.