

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 389**

51 Int. Cl.:

C08G 65/333	(2006.01)
C08K 13/08	(2006.01)
C08L 71/02	(2006.01)
H01B 1/20	(2006.01)
G03G 15/02	(2006.01)
C08G 65/14	(2006.01)
C08G 65/22	(2006.01)
H01B 1/00	(2006.01)
C08L 71/03	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2011 PCT/JP2011/074893**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12057299**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011 E 11836432 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2634203**

54 Título: **Caucho de poliéter, composición de caucho, producto de caucho reticulado y miembro eléctricamente conductivo**

30 Prioridad:

29.10.2010 JP 2010243576

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAYANO, SHIGETAKA y
TSUBATA, KENTARO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 635 389 T3

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

DESCRIPCIÓN

Caucho de poliéter, composición de caucho, producto de caucho reticulado y miembro eléctricamente conductivo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un caucho de poliéter. En particular, se relaciona con un caucho de poliéter que tiene un grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico. Adicionalmente, la presente invención se refiere a una composición de caucho que contiene el caucho de poliéter, un caucho reticulado obtenido por reticulación y un miembro conductor que tiene ese caucho reticulado.

Técnica antecedente

10 En un dispositivo de un aparato de formación de imágenes tal como una impresora, una máquina copiadora electrofotográfica, o una máquina facsímil que se cree que requiere semiconductividad, se usa un miembro conductor, tal como un rollo conductor, una hoja conductora o una cinta conductora .

Dependiendo del uso específico, se requieren para el miembro conductor diversas propiedades que incluyen conductividad dentro de un intervalo deseado (valor de resistencia eléctrica y su variación, dependencia del entorno y dependencia del voltaje), propiedad no contaminante, baja dureza y estabilidad dimensional.

15 Como una forma de proporcionar conductividad al caucho para constituir parte de un miembro conductor, se conoce un procedimiento de adición de una pequeña cantidad de un material que imparte conductividad tal como negro carbón u óxido metálico al caucho y dispersarlo en el mismo para controlar la resistencia eléctrica de un miembro conductor. Sin embargo, de acuerdo con este procedimiento, es difícil controlar la capacidad de dispersión de una pequeña cantidad del material que imparte la conductividad añadida por amasado y, ya que el estado de dispersión del material que imparte conductividad se cambia de acuerdo con el flujo de caucho durante el moldeo y la reticulación, que causa una variación en el valor de resistencia eléctrica, y por lo tanto existe el problema de que es difícil obtener una imagen aguda.

20 Por lo tanto, como una solución para la variación en el valor de la resistencia eléctrica, se ha usado como un miembro conductor un caucho de poliéter o similares que tiene semiconductividad por sí mismos sin ser añadido con un material que imparte conductividad. Sin embargo, en los últimos días se requiere alta velocidad para un aparato de formación de imágenes, y el número conductor, en particular un rollo conductor, requiere tener una resistencia eléctrica más baja. Como un procedimiento para disminuir la resistencia eléctrica, el aumento de la cantidad unitaria de un monómero de óxido de etileno como una de las unidades constituyentes de caucho de poliéter es efectiva. Sin embargo, cuando se aumenta la cantidad unitaria de un monómero de óxido de etileno, el propio caucho se vuelve soluble en agua, y por lo tanto puede ser difícil producirlo. Adicionalmente, existe también un problema que causa la contaminación de un fotoconductor. Por lo tanto, de acuerdo con procedimientos convencionales, la cantidad unitaria de un monómero de óxido de etileno en caucho de poliéter puede aumentarse solamente hasta cierto nivel, y como un resultado, los requisitos para tener baja resistencia eléctrica pueden no ser completamente satisfechos.

25 Además, ha existido convencionalmente un problema de que, bajo aplicación de voltaje a un miembro conductor, en uso continuo, el miembro conductor se deteriora debido a la corriente eléctrica de manera que el valor de resistencia eléctrica del miembro conductor aumenta y por consiguiente la calidad de una imagen se ve afectada. Para resolver el problema, se describe en el Documento de Patente 1 que, mediante el uso de un material conductor específico, el coeficiente de fricción estática sobre la superficie de un miembro conductor se mantiene a un valor específico de modo que se puede suprimir una variación en la resistencia de acuerdo con el uso continuo de un miembro conductor. Sin embargo, todavía no es posible satisfacer las propiedades buscadas de los miembros conductores en los últimos años, es decir, las propiedades de reducción de la resistencia eléctrica y supresión del cambio de resistencia en el momento del uso continuo, sin añadir un material que imparte conductividad (material de conductividad).

30 El Documento de Patente 2 divulga diversas sales de amonio cuaternario de polepialohidrina y aminos terciarias y su uso como inhibidores de corrosión particularmente en sistemas ácidos. Esta patente divulga la reacción entre poliepiclorhidrina y anillos heterocíclicos aromáticos tales como piridina, quinolina e isoquinolina. El Documento de Patente 3 divulga reacciones de poliepiclorhidrina con anillos heterocíclicos aromáticos que contienen nitrógeno como piridina y quinolina. El Documento de Patente 4 divulga la reacción de una poliepiclorhidrina con 1-metilimidazolio. Al menos el 30 % y preferiblemente al menos el 80 % de los grupos cloro de poliepiclorhidrina se convierten en 1-metilimidazolio.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa No. 2001-166563

Documento de Patente 2: EEUU 4.057.554

Documento de Patente 3: GB 1.208.474

Documento de Patente 4: EEUU 2006 - 0047054 A1

Resumen de la invención

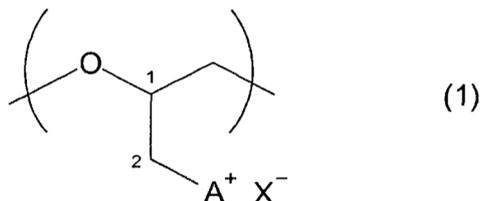
Problemas a resolver por la invención

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un miembro conductor que tenga poca variación en el valor de resistencia eléctrica y tenga un bajo valor de resistencia eléctrica, e incluso si se usa continuamente, se suprime un aumento en el valor de resistencia eléctrica, un caucho reticulado que forma parte de dicho miembro conductor, y una composición de caucho que contiene un caucho de poliéter para constituir el caucho reticulado. Adicionalmente, se trata de proporcionar un caucho de poliéter para constituir la composición de caucho.

10 Medios para resolver los problemas

Los inventores realizaron una investigación intensiva para conseguir el objetivo anterior y, como un resultado, descubrieron que el objetivo se consigue mediante un caucho de poliéter que contiene una proporción específica de unidades específicas que tienen un grupo que contiene anillo de imidazol catiónico y por lo tanto perfeccionan la presente invención.

15 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un caucho de poliéter que comprende unidades expresadas por la siguiente fórmula general (1) en 0,1 % en moles o más pero menos de 30 % en moles.



en la que en la fórmula general (1) anterior, A⁺ es un grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico. El grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico está unido con

20 el átomo de carbono en la posición "2" que se muestra en la fórmula general (1) anterior a través de un átomo de nitrógeno que forma dicho anillo de imidazol catiónico. X⁻ es un contra-anión arbitrario.

Además, es preferible un caucho de poliéter como se estableció en cualquiera de los anteriores que contenga además unidades de monómeros reticulables. Además, como unidades monoméricas reticulables, son preferibles las unidades monómeras de epihalohidrina y/o unidades de monómero de óxido insaturado.

25 Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho que comprende el caucho de poliéter como se estableció en cualquiera de los anteriores y un agente de reticulación.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho que comprende un caucho de poliéter como se expone en cualquiera de los anteriores y una carga.

30 Además, es preferible una composición de caucho que comprende un caucho de poliéter como se indica en cualquiera de los anteriores, una carga y un agente de reticulación.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un caucho reticulado obtenido mediante reticulación de la composición de caucho como se estableció en cualquiera de los anteriores.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un miembro conductor que comprende el caucho reticulado.

35 Efectos de la invención

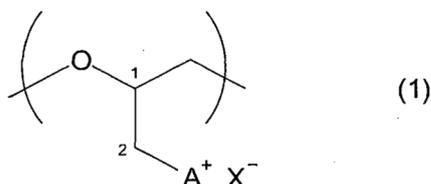
De acuerdo con la presente invención, un elemento conductor que, incluso sin añadir un material que imparte conductividad (material de conductividad), tiene poca variación en el valor de resistencia eléctrica, que tiene un bajo valor de resistencia eléctrica, y que suprime el aumento del valor de resistencia eléctrica incluso si se usa de forma continua, se obtiene un caucho reticulado con un pequeño conjunto de compresión para constituir parte del miembro conductor y se obtiene una composición de caucho que contiene caucho de poliéter para constituir el caucho reticulado. Además, se obtiene un caucho de poliéter para constituir la composición de caucho.

40

Descripción de las realizaciones

<Caucho de poliéter>

El caucho de poliéter de la presente invención contiene unidades expresadas por la siguiente fórmula general (1) en 0,1 % en moles o más pero menos de 30 % en moles.



5 en la que en la fórmula general (1) anterior, + es un grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico. El grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico está unido con el átomo de carbono en la posición "2" que se muestra en la fórmula general (1) anterior a través de un átomo de nitrógeno que forma el anillo de imidazol catiónico. X- es un contra-anión arbitrario.

10 Las unidades mostradas en la fórmula general (1) anterior se obtienen usualmente mediante sustitución de al menos parte de los átomos de halógeno formando unidades de monómeros de epihalohidrina en un caucho de poliéter que contiene unidades de monómero de epihalohidrina con un grupo que contiene anillo de imidazol catiónico.

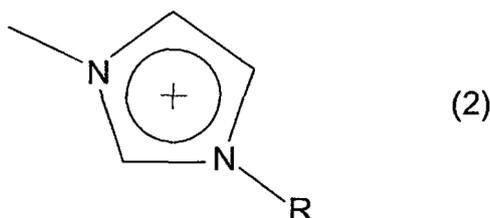
15 El monómero de epihalohidrina que forma las unidades de monómero de epihalohidrina no está particularmente limitado, pero por ejemplo, pueden mencionarse epiclorhidrina, epibromhidrina, epiiodohidrina, epifluorohidrina, etc. Entre estos también se prefiere la epiclorhidrina. El monómero de epihalohidrina se puede usar como un solo tipo individual o puede usarse como dos o más tipos juntos. La proporción de contenido de las unidades de monómero de epihalohidrina en el caucho de poliéter de la presente invención está preferiblemente, en las unidades monoméricas totales, de 99,9 a 0 % en moles, más preferiblemente de 78,5 a 10 % en moles, particularmente de manera preferible de 57,3 a 15 % en moles. Si la proporción de contenido de las unidades monoméricas de epihalohidrina está dentro de este intervalo, es posible obtener un caucho de poliéter que puede dar un caucho reticulado con un aumento suprimido en el valor de resistividad de volumen causado por corriente eléctrica. Por otra parte, si la proporción del contenido de las unidades monoméricas de epihalohidrina es demasiado grande, a veces el caucho reticulado obtenido aumentará el valor de resistividad de volumen, mientras que si la proporción es demasiado pequeña, a veces la reticulación resulta insuficiente y el caucho reticulado obtenido resulta difícil de mantener en forma.

25 En las unidades expresadas por la fórmula general (1) anterior, A+ es un grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico. El grupo que contiene este anillo de imidazol catiónico está unido con el átomo de carbono en la posición "2" que se muestra en la fórmula general (1) anterior a través de un átomo de nitrógeno que forma el anillo de imidazol catiónico. Al menos parte de los átomos que forman el anillo de imidazol pueden estar sustituidos con sustituyentes.

30 En el caucho de poliéter de la presente invención, en unidades expresadas por la fórmula general (1) anterior, A+ es respectivamente independiente. En el caucho de poliéter de la presente invención, pueden existir dos o más tipos de grupos que contienen anillos de imidazol catiónicos.

35 El sustituyente del anillo de imidazol anterior no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, se pueden mencionar un grupo alquilo; grupo cicloalquilo; grupo alquenilo; grupo arilo; grupo arilalquilo; grupo alquilarilo; grupo alcoxilo; grupo alcoxilalquilo; grupo ariloxi; grupo alcanol; grupo hidroxilo; grupo carbonilo; grupo alcocarbonilo; grupo amino; grupo imino; grupo nitrilo; grupo alquilsililo; átomo de halógeno; etc.

En la presente invención, en la fórmula general (1) anterior, como grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico como se muestra por A+, es preferible un grupo expresado por la siguiente fórmula general (2).



40 (en la que en la fórmula general (1) anterior, el N- que se muestra en la fórmula general (2) anterior está unido con el átomo de carbono en la posición "2" que se muestra en la fórmula general (1) anterior. Adicionalmente, el R que se muestra en la fórmula general (2) anterior indica un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C₁ a C₂₀).

La R que se muestra en la fórmula general (2) anterior es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀, más preferiblemente un grupo metilo.

En el caucho de poliéter de la presente invención, la proporción de contenido de las unidades expresadas por la fórmula general (1) anterior es de 0,1 % en moles o más pero menos de 30 % en moles en las unidades monoméricas totales, preferiblemente 0,5 % en moles o más pero menos de 25 % en moles, más preferiblemente 0,7 % en moles o más pero menos de 12 % en moles. Si la proporción de contenido de las unidades expresadas por la fórmula general (1) anterior está dentro del intervalo anterior, se obtiene un caucho de poliéter que puede dar un caucho reticulado que tiene un pequeño conjunto de compresión, que tiene un bajo valor de resistencia eléctrica, y que puede suprimir el aumento en el valor de resistividad de volumen causado por la corriente eléctrica. Por otra parte, si la proporción de contenido de las unidades expresadas por la fórmula general (1) anterior es demasiado pequeña, a veces el caucho reticulado obtenido adquiere un alto valor de resistividad de volumen y el valor de resistencia eléctrica aumenta cuando se aplica voltaje continuo. Además, si la proporción de contenido de las unidades expresadas por la fórmula general (1) anterior es demasiado grande, a veces el caucho de poliéter se vuelve duro y se pierden las propiedades del elastómero de caucho.

El compuesto que se usa para sustituir al menos una parte de los átomos de halógeno que forman las unidades de monómero de epihalohidrina en el caucho de poliéter con grupos que contienen anillos de imidazol catiónicos (denominado en lo sucesivo "agente formador de onio") no está particularmente limitado por tanto tiempo siendo un compuesto de imidazol tal como imidazol y 1- metilimidazol. Desde el punto de vista de la estabilidad de la sustancia después de la reacción, el 1-metilimidazol es más preferible.

El procedimiento para sustituir al menos una parte de los átomos de halógeno que forman las unidades de monómeros de epihalohidrina en el caucho de poliéter con los grupos que contienen el anillo de imidazol catiónico (a continuación, denominado a veces "grupos que contienen onio") es una aplicación de un reacción que forma onio conocida, y la reacción que forma onio conocida se divulga en la Publicación de Patente Japonesa No. 50-33271, Publicación de Patente Japonesa No. 51-69434, y Publicación de Patente Japonesa No. 52-42481, etc.

Como el procedimiento para sustituir al menos una parte de los átomos de halógeno que forman las unidades monoméricas de epihalohidrina en el caucho de poliéter con grupos que contienen onio, es posible mezclar y hacer reaccionar el agente que forma onio y caucho de poliéter que contiene unidades monoméricas de epihalohidrina para sustitución. El procedimiento de mezcla del agente que forma onio y el caucho de poliéter no está particularmente limitado. Por ejemplo, se pueden mencionar el procedimiento de adición y mezcla del agente que forma onio para una solución que contiene el caucho de poliéter, el procedimiento de adición y mezcla del caucho de poliéter para una solución que contiene el agente que forma onio, el procedimiento de preparar tanto el agente que forma onio como el caucho de poliéter, como soluciones y mezclando las dos soluciones, etc. En estos casos, se puede disolver un agente que forma onio en un líquido de dispersión en el que se dispersa un caucho de poliéter, puede añadirse un caucho de poliéter y dispersarse en una solución que disuelve un agente que forma onio, se puede dispersar un agente que forma onio en una disolución que disuelve un caucho de poliéter, o un caucho de poliéter puede ser disuelto en un líquido de dispersión en el que se dispersa un agente que forma onio. El agente que forma onio o caucho de poliéter puede disolverse o dispersarse en un solvente. Además, el agente que forma onio y el caucho de poliéter se puede mezclar entre sí sin la intervención de un solvente, y pueden mezclarse entre sí sin intervención de un solvente seguido por mezcla con un solvente.

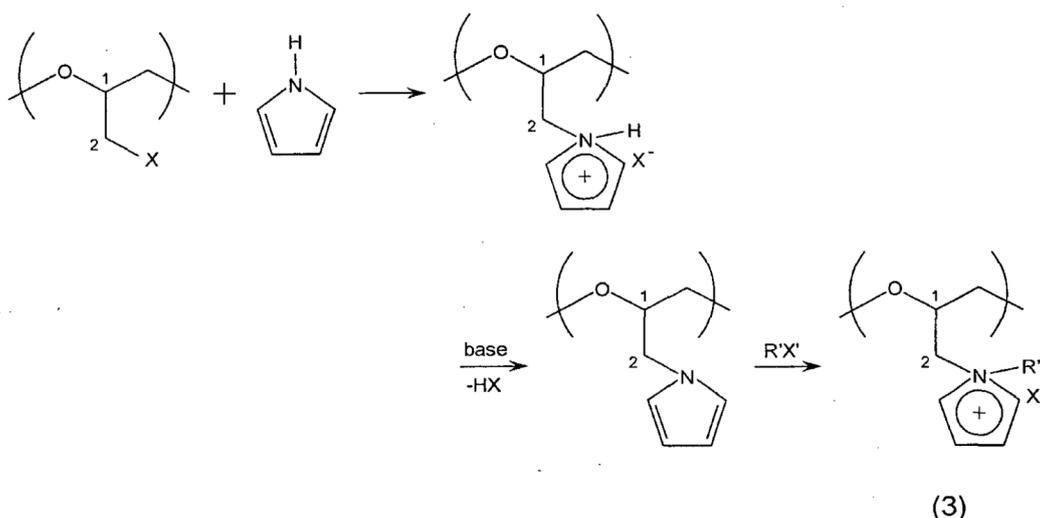
Como solvente, se usa adecuadamente un solvente inerte. Puede ser no polar o polar. Como solvente no polar, por ejemplo, se pueden mencionar hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; hidrocarburos lineales saturados tales como n-pentano y n-hexano; hidrocarburos alicíclicos saturados tales como ciclopentano y ciclohexano; etc. Como solvente polar, se pueden mencionar éteres tales como tetrahidrofurano, anisol y éter dietílico; ésteres tales como acetato de etilo y benzoato de etilo; cetonas tales como acetona, 2-butanona y acetofenona; solventes polares apróticos tales como acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido; solventes polares próticos tales como etanol, metanol y agua; etc. Como el solvente, también puede usarse adecuadamente un solvente mixto de estos. Entre estos también, desde el punto de vista de la solubilidad del caucho de poliéter y el control de la rata de reacción, puede usarse adecuadamente un solvente mixto de un solvente no polar y un solvente polar, pero es posible determinar los tipos y composición de los solventes usados de acuerdo con la estructura del caucho de poliéter. Normalmente, cuando la polaridad del caucho de poliéter es baja, es preferible usar un solvente mixto con una proporción más alta de solvente no polar, de acuerdo con el grado de polaridad. Además, un solvente polar con respecto a un solvente no polar en una cantidad de 0,1 % en peso o más, en particular 0,5 % en peso o más y 30 % en peso o menos, es preferible desde el punto de vista de mejora de la rata de reacción. En particular, como el solvente mixto, desde el punto de vista de la solubilidad del caucho de poliéter, es preferible la inclusión de tolueno. Es más preferible un solvente mixto en el que se mezcla otro solvente polar con el tolueno. Como ejemplos del solvente mixto se pueden mencionar tolueno/acetonitrilo, tolueno/etanol, tolueno/metanol, tolueno/agua, etc. El solvente mixto puede mezclarse uniformemente o pueden dispersarse un solvente no polar y el solvente polar sin ser compatibles entre sí. El solvente mixto se puede usar como solvente mixto de una cierta composición a partir del momento del inicio de la reacción y puede cambiarse en la composición del solvente por adición de algún solvente en el medio de la reacción. La cantidad de uso del solvente no está particularmente limitada, pero el solvente se usa preferiblemente para dar una concentración del caucho de poliéter de 1 a 50 % en peso, más preferiblemente se usa para dar de 3 a 40 % en peso.

La cantidad de uso del agente que forma onio no está particularmente limitada, pero puede determinarse de acuerdo con la estructura del agente que forma onio o caucho de poliéter usada, la rata de sustitución de los grupos que

contienen ion de onio en el caucho de poliéter dirigido, etc. Específicamente, la cantidad de uso del agente que forma onio es usualmente de 0,01 a 100 moles con respecto a un mol de átomos de halógeno que forman las unidades monoméricas de epihalohidrina usadas, preferiblemente 0,02 a 50 moles, más preferiblemente 0,03 a 10 moles, de manera adicional preferiblemente de 0,05 a 2 moles en el intervalo. Si la cantidad del agente que forma onio es demasiado pequeña, la reacción de sustitución será lenta y la composición deseada de caucho de poliéter que tiene grupos que contienen ion de onio (a continuación, también denominada "caucho de poliéter transformado en catión") es responsable de no poder obtenerse. Por otra parte, si la cantidad del agente formador de onio es demasiado grande, es probable que resulte difícil eliminar el agente que forma onio que no ha reaccionado del caucho de poliéter transformado en catión obtenido.

Además, cuando se usa un agente que forma onio compuesto por aminas secundarias cíclicas tales como pirrol (el pirrol se ilustra sólo como referencia: en la presente solicitud, "aminas secundarias cíclicas" indican un compuesto heterocíclico aromático que contiene átomos de nitrógeno, es decir, imidazol, en la que un átomo de hidrógeno está unido con un átomo de nitrógeno en el anillo, lo mismo a continuación), la cantidad de uso del agente que forma onio es usualmente 0,01 a 2 moles, preferiblemente de 0,02 a 1,5 moles, más preferiblemente de 0,03 a 1 moles en el intervalo con respecto a un mol de átomos de halógeno que forman las unidades monoméricas de epihalohidrina usadas. Si la cantidad de aminas secundarias cíclicas es demasiado pequeña, la reacción de sustitución será lenta y es posible que la composición deseada de caucho de poliéter transformado en catión no pueda obtenerse, mientras que si la cantidad de las aminas secundarias cíclicas es demasiado grande, debido a los efectos de las aminas secundarias cíclicas sin reaccionar que están en exceso con respecto a los átomos de halógeno en cantidad, es posible que se vuelva difícil el control de la rata de sustitución de los grupos que contienen ión de onio en el caucho de poliéter transformado en catión.

A continuación, de acuerdo con la necesidad, es posible sustituir un grupo deseado por el átomo de hidrógeno unido con el átomo de nitrógeno en el anillo que está unido con el átomo de carbono en la posición "2" mostrada en la fórmula general (1) anterior. Después de la reacción entre el caucho de poliéter y las aminas secundarias cíclicas, a continuación se mezcla la base, se disocia el protón unido al átomo de nitrógeno, y, además, por ejemplo, se mezcla y se añade un alquilo halogenado para introducir el sustituyente deseado como en la siguiente fórmula general (3) (la siguiente fórmula general (3) se ilustra para referencia solamente).



(en la que en la fórmula general (3) anterior, R' es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, mientras que X' es un átomo de halógeno)

La presión en el momento de la reacción de formación de onio es usualmente de 0,1 a 50 MPa, preferiblemente de 0,1 a 10 MPa, más preferiblemente de 0,1 a 5 MPa. Obsérvese que "0,1 MPa" indica que causa una reacción a una presión atmosférica sustancialmente. La temperatura en el momento de la reacción es usualmente de 0 a 200°C, preferiblemente de 20 a 170°C, más preferiblemente de 40 a 150°C. Si la temperatura de reacción es baja, el progreso de la reacción será lento, mientras que si la temperatura de reacción es alta, es probable que ocurra una reacción secundaria. El tiempo de reacción es usualmente de 1 minuto a 1.000 horas, preferiblemente 3 minutos a 800 horas, más preferiblemente 5 minutos a 500 horas, además preferiblemente de 30 minutos a 200 horas.

Cuando no se usa un solvente en el momento de una reacción que forma onio, el agente que forma onio y el caucho de poliéter pueden mezclarse y calentarse uniformemente para causar una reacción en un amasador de tipo seco tal como una amasadora de doble tornillo y, además, después de ésta reacción o en el centro de la reacción, si es necesario, el agente que forma onio que no ha reaccionado o los productos volátiles pueden ser eliminados por eliminación de gases o lavado. El tiempo de amasado al mezclar el caucho de poliéter y el agente que forma onio mediante una amasadora de doble tornillo no está particularmente limitado. Es suficiente si el tiempo requerido para

mezclar sustancialmente homogéneamente el caucho de poliéter y el agente que forma onio y es usualmente de 1 minuto a 10 días, preferiblemente de 5 minutos a 1 día, más preferiblemente de 5 minutos a 5 horas. Si el tiempo de amasado es demasiado corto, el agente que forma onio es posible que no se mezcle uniformemente. Por otra parte, si es demasiado largo, la tensión que se aplica en el momento del amasado es posible que cause la descomposición del caucho de poliéter. Además, la temperatura de mezcla es normalmente de 0 a 200°C, preferiblemente de 20 a 180°C, más preferiblemente de 40 a 160°C. Si la temperatura de mezcla es demasiado baja, el amasado del caucho de poliéter tiende a hacerse difícil, por lo que la mezcla con el agente formador de onio es posible que se vuelva más lenta. Por otra parte, si la temperatura de mezcla es demasiado alta, la mezcla del caucho de poliéter y del agente formador de onio será rápida, pero la reacción de formación de onio es posible que termine en un estado desigual. Además, el caucho de poliéter es posible que se rompa y el agente formador de es posible que se evapore.

El contra-anión arbitrario expresado por X de la fórmula general (1) anterior es un compuesto o átomo que tiene una carga negativa que está unida con A⁺ por un enlace iónico y no está particularmente limitada excepto que tiene una carga negativa. El contra-anión está unido por medio de un enlace iónico dissociable y, por lo tanto, al menos parte de éstos se puede intercambiar con cualquier otro contra-anión de acuerdo con una reacción de intercambio iónico conocida. En la etapa de mezcla del agente formador de onio y caucho de poliéter que contiene unidades monoméricas de epihalohidrina y el final de la reacción, el X de la fórmula general (1) anterior es un átomo de halógeno, pero una reacción de intercambio aniónico conocida puede realizarse con respecto al contra-anión de A⁺, es decir, el átomo de halógeno. La reacción de intercambio aniónico puede realizarse mezclando un compuesto iónico que tiene una propiedad disociante con un caucho de poliéter que tiene grupos que contienen onio. Las condiciones para la reacción de intercambio aniónico no están particularmente limitadas, pero pueden determinarse por la estructura del compuesto iónico o caucho de poliéter usado, la rata de sustitución dirigida del contra-anión de A⁺, etc. La reacción puede realizarse solamente con el compuesto iónico y el caucho de poliéter que tiene grupos que contienen onio o se puede llevar a cabo incluyendo un solvente orgánico u otro compuesto. La cantidad de uso del compuesto iónico no está particularmente limitada, pero usualmente es de 0,01 a 100 moles con respecto a un mol de átomos de halógeno que forman las unidades monoméricas de epihalohidrina usadas, preferiblemente de 0,02 a 50 moles, más preferiblemente de 0,03 a 10 moles en el intervalo. Si la cantidad del compuesto iónico es demasiado pequeña, el progreso de la reacción de sustitución es susceptible de ser difícil. Por otra parte, si es demasiado grande, la eliminación del compuesto iónico es susceptible de ser difícil.

La presión en el momento de una reacción de intercambio aniónico es normalmente de 0,1 a 50 MPa, preferiblemente de 0,1 a 10 MPa, más preferiblemente de 0,1 a 5 MPa. La temperatura en el momento de la reacción es normalmente de -30 a 200°C, preferiblemente de -15 a 180°C, más preferiblemente de 0 a 150°C. El tiempo de reacción es usualmente de 1 minuto a 1.000 horas, preferiblemente de 3 minutos a 100 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 10 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 3 horas.

Las especies de aniones de los contra-aniones no están particularmente limitadas, pero por ejemplo, se pueden mencionar iones de haluro tales como iones de fluoruro, iones de cloruro, iones de bromuro y iones de yoduro; iones de ácido sulfúrico; iones de ácido sulfuroso; iones de hidróxido; iones de carbonato; iones de hidrogenocarbonato; iones de nitrato; iones de acetato; iones de perclorato; iones de fosfato; iones de alquiloxi; iones de trifluorometanosulfonato; iones de bistrifluorometanosulfonimidias; iones de hexafluorofosfato; y iones de tetrafluoroborato; etc.

Para determinar la proporción de contenido de una unidad representada por la fórmula (1) anterior en el caucho de poliéter de la presente invención (en la presente memoria más adelante, denominado "proporción de contenido de unidad de ion de onio"), se puede usar un procedimiento bien conocido en la técnica. Para la determinación simple y cuantitativa de la proporción de contenido de la unidad de ion de onio, el contenido de un grupo que contiene ion de onio puede cuantificarse por ¹H-RMN. Medición del caucho de poliéter de la presente invención. Específicamente, a partir de los valores integrados del protón derivado de la cadena de poliéter que es una cadena principal del caucho de poliéter transformado en catión, se calcula el número molar B1 de todas las unidades monoméricas en el polímero (incluyendo la unidad de ion de onio). Posteriormente, a partir de los valores integrados del protón derivado de un grupo que contiene ion de onio, se calcula el número molar B2 de la unidad de ion de onio introducida (la unidad representada por la fórmula (1)). A continuación, mediante la división del número molar B2 de la unidad de ion de onio introducida (la unidad representada por la fórmula (1)) por el número molar B1 de las unidades monoméricas completas en el polímero (incluyendo la unidad de ion de onio), se puede calcular la proporción de contenido de la unidad de ion de onio en base a la siguiente fórmula (4).

$$\text{Proporción de contenido de unidad de ion de onio (\% en moles) = } 100 \times \text{B2/B1} \cdot\cdot (4)$$

Además, cuando el agente que forma onio usado para la reacción no es consumido por ninguna otra reacción distinta de la reacción de sustitución, de un grupo que contiene ion de onio bajo la condición de reacción descrita anteriormente, la cantidad molar del agente que forma onio consumido será la igual que la cantidad molar de los átomos de halógeno sustituidos por el grupo que contiene ion de onio. Por lo tanto, mediante el cálculo de la cantidad molar de agente que forma onio consumido, restando la cantidad molar residual de A2 después de la reacción de la cantidad molar A1 añadida antes de la reacción y el valor resultante se divide por la cantidad molar P de todas las unidades monoméricas en el caucho de poliéter base antes de la reacción con un agente que forma

onio, la proporción de contenido de la unidad de ion de onio puede calcularse también en base a la siguiente fórmula (5).

$$\text{Proporción de contenido de unidad de ion de onio (\% en moles)} = 100 \times (A1-A2) / P \cdot \cdot (5)$$

5 La cantidad de consumo molar se puede medir por un procedimiento de medición conocido. La proporción de reacción se puede medir por cromatografía de gases (GC) equipada con una columna capilar y un detector de ionización de llama (FID).

Cuando el caucho de poliéter de la presente invención está reticulado, el caucho de poliéter de la presente invención contiene preferiblemente una unidad de monómero reticuable. Como la unidad de monómero reticuable preferida, son preferibles una unidad de monómero de epihalohidrina y/o una unidad de monómero de óxido insaturado.

10 Además, cuando el caucho de poliéter de la presente invención se usa como un miembro conductor, en particular como un material de un rollo conductor, el caucho de poliéter de la presente invención contiene preferiblemente una unidad de monómero de óxido de etileno desde el punto de vista de tener baja resistencia eléctrica.

15 El caucho de poliéter de la presente invención contiene la unidad representada por la fórmula general (1) anterior como un componente esencial, y es preferiblemente un copolímero que contiene la unidad representada por la fórmula general (1) anterior y [unidad de monómero de epihalohidrina y/o unidad de monómero de óxido insaturado], más preferiblemente un copolímero que contiene la unidad representada por la fórmula general (1) anterior, una unidad de monómero de óxido de etileno y [unidad de monómero de epihalohidrina y/o unidad de monómero de óxido insaturado], y además preferiblemente un copolímero que contiene la unidad representada por la fórmula general (1) anterior, una unidad de monómero de óxido de etileno, una unidad de monómero de epihalohidrina y una
20 unidad de monómero de óxido insaturado.

El monómero de óxido insaturado que forma la unidad de monómero de óxido insaturado no está particularmente limitado siempre que contenga en la molécula al menos un enlace insaturado de carbono-carbono (excepto enlace carbono-carbono insaturado de anillo aromático) y al menos un grupo epoxi, pero, por ejemplo, éteres de alqueniilglicidilo tales como éter de alilglicidilo y éter de buteniilglicidilo; epóxidos de alqueniilo tales como 3,4-epoxi-1-buteno, 1,2-epoxi-5-hexeno y 1,2-epoxi-9-deceno; etc. Entre estos también se prefieren éteres de alqueniilglicidilo, mientras que un éter de alilglicidilo es más preferible. El monómero de óxido insaturado se puede usar solo como un tipo o en combinación de dos o más tipos. La proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido insaturado en el caucho de poliéter de la presente invención es preferiblemente 15 a 0 % en moles en las unidades de monómero totales, más preferiblemente 12 a 1 % en moles, particularmente de manera preferible 10 a 2 % en moles. Si la proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido insaturado en el caucho de poliéter está en el intervalo, se obtiene un caucho de poliéter que es excelente en la capacidad de reticulación. Por otra parte, si la proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido insaturado es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido a veces se deteriora en el conjunto de compresión. Además, si la proporción de contenido de las unidades de monómero de óxido insaturado es demasiado grande, durante la reacción de polimerización, se produce fácilmente una reacción de gelificación (reacción de reticulación tridimensional, etc.) en las moléculas de polímero o entre moléculas de polímero y la capacidad de formación es susceptible a caer.
25
30
35

La unidad de monómero de óxido de etileno es la unidad que está formada por un monómero de óxido de etileno. La proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido de etileno en el caucho de poliéter de la presente invención es preferiblemente de 90 a 0 % en moles en las unidades totales de monómero, más preferiblemente de 80 a 20 % en moles, particularmente de manera preferible de 75 a 40 % en moles. Si la proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido de etileno en el caucho de poliéter está en este intervalo, se obtiene un caucho de poliéter que es excelente en las propiedades de baja resistencia eléctrica. Por otra parte, si la proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido de etileno es demasiado pequeña, resulta difícil obtener el efecto de la reducción del valor de resistencia eléctrica del caucho reticulado obtenido. Además, si la proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido de etileno es demasiado grande, la producción de un caucho de poliéter puede llegar a ser difícil.
40
45

El caucho de poliéter de la presente invención puede ser un copolímero que contiene, además de la unidad expresada por la fórmula general (1) anterior, una unidad de monómero de epihalohidrina, una unidad de monómero de óxido insaturado y una unidad de monómero de óxido de etileno, de acuerdo con la necesidad, otras unidades de monómero que se pueden convertir en copolímeros con la unidad expresada por la fórmula general (1) anterior y cada uno de los monómeros. Entre las otras unidades de monómero también, es preferible la unidad de monómero de óxido de alqueniilo, excluyendo el óxido de etileno. El monómero de óxido de alqueniilo que forma una unidad de monómero de óxido de alqueniilo que excluye el óxido de etileno no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, se pueden mencionar óxido de alqueniilo lineal o ramificado tal como óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxi-4-cloropentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxioctadecano, 1,2-epoxieicosano, 1,2-epoxiisobutano y 2,3-epoxiisobutano; óxido de alqueniilo cíclico tal como 1,2-epoxicloropentano, 1,2-epoxiciclohexano y 1,2-epoxiciclododecano; éter glicidílico que tiene un alquilo lineal o ramificado tal como butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, 2-metiloctil glicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, decil glicidil éter y estearil glicidil éter; éter glicidílico que tiene una cadena lateral de oxietileno tal como éter diglicidílico de etilenglicol, éter
50
55

diglicídico de dietilenglicol, y éter diglicídico de polietilenglicol; etc. Entre estos también, es preferible el óxido de alquileo lineal, mientras que el óxido de propileno es más preferible. Estos monómeros de óxido de alquileo pueden usarse solos como tipos únicos o pueden usarse conjuntamente como dos tipos o más. En el caucho de poliéter de la presente invención, la proporción de contenido de la unidad de monómero de óxido de alquileo que excluye el óxido de etileno es preferiblemente 30 % en moles o menos en las unidades de monómero totales, más preferiblemente 20 % en moles o menos, además preferiblemente 10 % en moles o menos. Si la relación de contenido de las unidades de monómero de óxido de alquileo que excluye el óxido de etileno en el caucho de poliéter es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido es posible que aumente el valor de resistividad de volumen.

Además, los otros monómeros que se pueden convertir en copolímeros distintos de un monómero de óxido de alquileo no están particularmente limitados, sino, por ejemplo, se pueden mencionar los arilépóxidos tales como óxido de estireno y éter fenilglicídico; etc. En el caucho de poliéter de la presente invención, la proporción de contenido de los otros monómeros que se pueden convertir en copolímeros distintos de un monómero de óxido de alquileo es preferiblemente 20 % en moles o menos en las unidades de monómeros totales, más preferiblemente 10 % en moles o menos, además preferiblemente 5 % en moles o menor.

El caucho de poliéter antes de la reacción con un agente que forma onio (a continuación, también denominado "caucho de poliéter base") se puede obtener por polimerización de apertura de anillo de cada monómero descrito anteriormente por el procedimiento de polimerización en solución, o procedimiento de polimerización en suspensión de solvente, etc.

El catalizador de polimerización no está limitado específicamente si es un catalizador usado generalmente para la polimerización de poliéter. Como catalizador de polimerización, por ejemplo, se pueden mencionar un catalizador obtenido haciendo reaccionar aluminio orgánico con agua y acetil acetona (Publicación de Patente Japonesa No. 35-15797); un catalizador obtenido haciendo reaccionar trisobutilaluminio con ácido fosfórico y trietilamina (Publicación de Patente Japonesa No. 46-27534); un catalizador obtenido haciendo reaccionar trisobutilaluminio con una sal de ácido orgánico de diazabicicoundeceno y ácido fosfórico (Publicación de Patente Japonesa No. 56-51171); un catalizador que consiste en un hidrolizado parcial de alcóxido de aluminio y un compuesto de organo-zinc (Publicación de Patente Japonesa No. 43-2945); un catalizador que consiste en un compuesto de organo-zinc y alcohol polivalente (Publicación de Patente Japonesa No. 45-7751); un catalizador que consiste en dialquil-zinc y agua (Publicación de Patente Japonesa No. 36-3394); y un catalizador que consiste en cloruro de tributilo estaño y fosfato de tributilo (Patente Japonesa No. 3223978) etc.

Como el solvente para la polimerización no está específicamente limitado si es inerte, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; hidrocarburos lineales saturados tales como n-pentano y n-hexano; y se pueden usar hidrocarburos cíclicos saturados tales como ciclopentano y ciclohexano, etc. De éstos, cuando se lleva a cabo la polimerización de apertura de anillo en base a la polimerización en solución, se usan preferiblemente hidrocarburos aromáticos desde el punto de vista de solubilidad del caucho de poliéter base. El tolueno es más preferible.

La temperatura de la reacción de polimerización es preferiblemente de 20 a 150 °C, mientras que es más preferible 50 a 130 °C. La polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con cualquier modo que incluye un tipo discontinuo, un tipo de semi-continuo y un tipo continuo.

El caucho de poliéter base puede ser un tipo de copolímero de ya sea copolimerización en bloque y copolimerización aleatoria, pero es preferible un copolímero aleatorio ya que la cristalinidad del óxido de polietileno se reduce y la elasticidad del caucho es difícil de degradar.

El caucho de poliéter de la presente invención, se puede obtener adecuadamente añadiendo un agente que forma onio, a un solvente en el que el caucho de poliéter base obtenido por polimerización de apertura de anillo de cada monómero descrito anteriormente se disuelve, y sometiendo al menos parte de los átomos de halógeno que constituyen una unidad de monómero de epihalohidrina a una reacción que forma onio. Además, el caucho de poliéter puede obtenerse también recuperando primero el caucho de poliéter base que se obtiene por polimerización de apertura de anillo de cada monómero y añadiendo un agente que forma onio y un solvente al caucho de poliéter base para una reacción de formación de onio. Sin embargo, el procedimiento no está limitado específicamente.

El procedimiento para la recuperación del caucho de poliéter de la presente invención a partir de un solvente no está específicamente limitado. Por ejemplo, se lleva a cabo combinando apropiadamente coagulación, filtración y secado. Como un procedimiento de coagulación del caucho de poliéter de un solvente en el que se disuelve el caucho de poliéter, por ejemplo, se puede usar un procedimiento común tal como separación por vapor o precipitación usando un solvente pobre. Además, como un procedimiento de filtración del caucho de poliéter de la suspensión que contiene el caucho de poliéter, se puede mencionar el procedimiento de uso de acuerdo con la necesidad, por ejemplo, de un tamiz tal como una criba de tipo rotatorio y una criba vibratoria; un deshidratador de centrifuga; etc. Como el procedimiento de secado del caucho de poliéter, se puede mencionar un procedimiento de deshidratación que usa un deshidratador de tipo compresión tal como un rodillo, deshidratador de tipo Banbury, y deshidratador tipo extrusor de tornillo; procedimiento de uso de un secador tal como extrusor de tipo tornillo, secador de tipo amasador,

secador de tipo que expande, secador de tipo ola de calor, y secador de tipo de presión reducida; etc. El deshidratador de tipo de compresión y el secador pueden usarse cada uno individualmente o en combinación de dos o más.

5 El caucho de poliéter de la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio ponderado de 200.000 a 2.000.000, más preferiblemente de 400.000 a 1.500.000. Si el peso molecular promedio ponderado es demasiado alto, la viscosidad de Mooney se hace más alta y la conformación es susceptible a volverse difícil. Por otra parte, si el peso molecular promedio ponderado es demasiado bajo, el caucho reticulado obtenido es susceptible de deteriorarse en el conjunto de compresión.

10 El caucho de poliéter de la presente invención tiene preferiblemente una viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney del polímero ML₁₊₄, 100°C) de 10 a 120. Si la viscosidad de Mooney es demasiado alta, la conformabilidad se hace inferior y la conformación para una aplicación de miembro conductor resulta difícil. Adicionalmente, es probable que se produzca el hinchamiento (es decir, el diámetro de un artículo extruido sea mayor que el diámetro de un molde durante el moldeo por extrusión) y que disminuya la estabilidad dimensional. Por otra parte, si la viscosidad de Mooney es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido es susceptible de caer en resistencia mecánica.

<Composición de caucho>

La composición de caucho de la presente invención contiene preferiblemente el caucho de poliéter de la presente invención y un agente de reticulación.

20 El agente de reticulación que se usa en la presente invención puede seleccionarse adecuadamente por la presencia de la unidad de monómero que se puede reticular mencionada anteriormente y el tipo de la misma, etc., pero no está particularmente limitado siempre y cuando sea uno que pueda reticular el caucho de poliéter de la presente invención. Como tal agente reticulante, por ejemplo, se pueden mencionar azufre tal como azufre en polvo, azufre precipitado, azufre coloidal, azufre insoluble, y azufre altamente disperso; compuestos que contienen azufre tales como monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, disulfuro de morfolina, disulfuro de alquilfenol, disulfuro de dibenzotiazilo, N,N'-ditio-bis (hexahidro-2H-azepin-2), polisulfuro que contiene fósforo, y sulfuros poliméricos; peróxidos orgánicos tales como peróxido de dicumilo y peróxido de di-t-butilo; quinona dioximas tales como p-quinona dioxima, y p,p'-dibenzoilquinona dioxima; compuestos de amina polivalentes orgánicos tales como trietilen tetramina, carbamato de hexametildiamina y 4,4'-metilen bis-o-cloroanilina; compuestos de triazina tales como s-triazina-2,4,6-tritioil; resinas de alquil fenol que tienen un grupo metilol; etc. Entre ellos, es preferible el azufre, un compuesto que contiene azufre o un compuesto de triazina. Cuando se usa un monómero que se puede reticular compuesto por un monómero de óxido insaturado, es más preferible azufre o un compuesto que contiene azufre. Estos agentes reticulantes se usan solos o en combinación de dos o más tipos. La proporción de adición del agente de reticulación no está particularmente limitada, sino que es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de poliéter de la presente invención, más preferiblemente de 0,2 a 7 partes en peso, además preferiblemente 0,3 a 5 partes en peso. Si la cantidad del agente de reticulación es demasiado pequeña, la tasa de reticulación puede llegar a ser lenta, la productividad del caucho reticulado obtenido puede disminuirse. Además, cuando se usa el caucho reticulado obtenido de este modo después de la trituración, la capacidad de trituración puede verse afectada. Por otra parte, si la cantidad del agente de reticulación es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido puede volverse más alto en dureza o el agente de reticulación puede florecer.

40 Cuando se usa azufre o un compuesto que contiene azufre como agente reticulante, es preferible usar un auxiliar de aceleración de reticulación y un acelerador de reticulación en combinación. Como el auxiliar de aceleración de reticulación, aunque no se limitan específicamente, por ejemplo, pueden mencionarse óxido de zinc y ácido esteárico, etc. Como acelerador de reticulación, por ejemplo, aunque no específicamente limitado, pueden mencionarse en base a guanidina; aldehído/en base a amina; aldehído/en base a amoníaco; en base a tiazol; en base a sulfenamida; en base a tiourea; en base a tiuram; y sal de ácido ditiocarbámico en base a sal; etc. Los auxiliares de aceleración de reticulación y los aceleradores de reticulación se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

50 Las cantidades de cada uso del auxiliar de aceleración de reticulación y del acelerador de reticulación no están particularmente limitadas, pero son preferiblemente de 0,01 a 15 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de poliéter de la presente invención. Si las cantidades de uso del auxiliar de aceleración de reticulación y del acelerador de reticulación son demasiado grandes, la tasa de reticulación es susceptible de llegar a ser demasiado rápida y es probable que una floración se forme sobre la superficie del caucho reticulado obtenido. Por otra parte, si es demasiado pequeña, la tasa de reticulación se hace lenta y la productividad inferior, la reticulación no procede suficientemente, y los cauchos reticulados obtenidos pueden llegar a ser inferiores en propiedades mecánicas.

55 Además, la composición de caucho de la presente invención puede contener el caucho de poliéter de la presente invención y una carga.

Además, la composición de caucho de la presente invención puede contener un caucho de poliéter de la presente invención, carga y agente reticulante.

5 la carga no está particularmente limitado, pero puede mencionarse, por ejemplo, negro carbón, sílice, nanotubos de carbono, grafeno, etc. Estas cargas pueden usarse solas o en combinación de dos o más tipos. La proporción de adición de la carga no está particularmente limitada, sino que es preferiblemente 0,01 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de poliéter de la presente invención, más preferiblemente 0,1 a 20 partes en peso, particularmente de manera preferible 1 a 20 partes en peso. Si la cantidad de la carga está en el intervalo anterior, el efecto del refuerzo del caucho de poliéter puede obtenerse fácilmente.

10 Además, la composición de caucho de la presente invención puede contener además, dentro del intervalo en el que el efecto de la presente invención no se ve afectado, caucho en base a dieno tal como caucho de butadieno, caucho de estireno butadieno, caucho de cloropreno, caucho de isopreno, caucho natural, caucho de butadieno acrilonitrilo, caucho de butilo o producto parcialmente hidrogenado de dichos cauchos (por ejemplo, caucho de nitrilo hidrogenado); caucho distinto del caucho en base a dieno tal como caucho de etileno propileno, caucho acrílico, caucho de poliéter (excluyendo el caucho de poliéter de la presente invención), caucho fluorado o caucho de silicona; elastómero termoplástico tal como elastómero termoplástico en base a olefina, elastómero termoplástico en base a estireno, elastómero termoplástico en base a cloruro de vinilo, elastómero termoplástico en base a poliéster, elastómero termoplástico en base a poliamida o elastómero termoplástico en base a poliuretano; y una resina tal como cloruro de polivinilo, una resina cumarona o una resina fenólica. El caucho, el elastómero termoplástico y la resina pueden usarse ya sea solos o en combinación de dos o más. La cantidad total de estos es preferiblemente 20 partes en peso o menos, más preferiblemente 50 partes en peso o menos, y además preferiblemente 20 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho de poliéter de la presente invención.

15 Además, la composición de caucho de la presente invención puede contener, además de los aditivos mencionados anteriormente, otros aditivos que usualmente se mezclan en un caucho conocido. Dicho aditivo no está particularmente limitado, pero por ejemplo, pueden mencionarse un aceptor de ácido; agente de refuerzo; antioxidante; agente absorbente de UV; estabilizante de luz; pegajosidad; tensioactivo; material que impacta la conductividad; material electrolítico; colorante (colorante y pigmento); retardante de llama; agente anti-estático; etc.

20 La composición de caucho de la presente invención se puede preparar mezclando y amasando un agente reticulante y/o carga y además varios aditivos que se usan de acuerdo con la necesidad en el caucho de poliéter de la presente invención por un procedimiento deseado. Por ejemplo, los aditivos distintos del agente de reticulación y el acelerador de reticulación se pueden amasar con el caucho de poliéter, a continuación el agente de reticulación y el acelerador de reticulación se pueden mezclar con la mezcla para obtener la composición de caucho. En el momento de mezclar y amasar, por ejemplo, se puede usar un amasador, mezclador Bambury, rodillo abierto, rodillo de calendario, un extrusor o cualquier otra máquina de amasado/moldeo, solos o en combinación para amasar y conformar. La temperatura de amasado de los aditivos distintos del agente de reticulación y del acelerador de reticulación y del caucho de poliéter es preferiblemente de 20 a 200 °C, más preferiblemente de 20 a 150 °C, mientras que el tiempo de amasado es preferiblemente de 30 segundos a 30 minutos. La temperatura de mezcla de la mezcla amasada y el agente de reticulación y acelerador de reticulación es preferiblemente 100 °C o menos. Es más preferible 0 a 80 °C.

<Caucho reticulado>

40 El caucho reticulado de la presente invención se obtiene mediante reticulación de la composición de caucho de la presente invención que contiene un agente de reticulación.

45 El procedimiento para reticular la composición de caucho de la presente invención no está limitado específicamente. La reticulación puede llevarse a cabo simultáneamente con el moldeo o después del moldeo. La temperatura para el moldeo es preferiblemente de 20 a 200 °C, y más preferiblemente de 40 a 180 °C. La temperatura de calentamiento para la reticulación es preferiblemente de 130 a 200 °C, y más preferiblemente de 140 a 200 °C. Cuando la temperatura de calentamiento para la reticulación es excesivamente baja, puede ser necesario un tiempo largo para la reticulación o la densidad de reticulación del caucho reticulado obtenido es susceptible a ser reducida. Por otra parte, cuando la temperatura de calentamiento para la reticulación es excesivamente alta, pueden producirse defectos de moldeo. El tiempo de reticulación varía dependiendo del procedimiento de reticulación, temperatura de reticulación, forma o similares. Sin embargo, cuando está dentro del intervalo de 1 minuto o más y 5 horas o menos, es preferible desde el punto de vista de densidad de reticulación y eficiencia de producción. Como un procedimiento de calentamiento, puede usarse adecuadamente cualquier procedimiento seleccionado de calentamiento por prensado en calor, calentamiento del horno, calentamiento con vapor, calentamiento por calor y calentamiento por microondas, etc.

55 Además, dependiendo de la forma y el tamaño del caucho reticulado, la reticulación puede no progresar completamente dentro del producto incluso cuando la reticulación se encuentra en la superficie del producto. En tal caso, la reticulación secundaria puede llevarse a cabo mediante calentamiento adicional. Para llevar a cabo la reticulación secundaria, la temperatura de calentamiento es preferiblemente de 100 a 220 °C, y más preferiblemente de 130 a 210 °C. El tiempo de calentamiento es preferiblemente de 30 minutos a 5 horas.

El valor de resistividad volumétrica del caucho reticulado de la presente invención es usualmente de $1 \times 10^{5.0}$ a $1 \times 10^{9.5} \Omega \cdot \text{cm}$, preferiblemente $1 \times 10^{5.2}$ a $1 \times 10^{8.0} \Omega \cdot \text{cm}$, más preferiblemente $1 \times 10^{5.5}$ a $1 \times 10^{7.5} \Omega \cdot \text{cm}$, en términos del valor después de 30 segundos desde el inicio de aplicación de voltaje en el caso de hacer el voltaje aplicado de 1.000V en un entorno de medición de una temperatura de 23°C y humedad del 50 %. Si el valor de resistividad de volumen del caucho reticulado está dentro del intervalo, se obtiene un miembro conductor que es excelente en propiedades de baja resistencia eléctrica. Por otro lado, si el valor de resistividad volumétrica del caucho reticulado es demasiado alto, se debe aplicar un voltaje más alto para obtener la misma cantidad de corriente eléctrica, lo que provoca un mayor consumo de energía y, por lo tanto, es indeseable para un miembro conductor. Además, si el valor de resistividad volumétrica del caucho reticulado es demasiado bajo, la corriente eléctrica puede fluir en una dirección no deseada distinta a la dirección aplicada con voltaje, y por lo tanto la función como un miembro conductor puede verse afectada.

Un valor de incremento en el valor de resistividad de volumen del caucho reticulado de la presente invención que es causado por corriente eléctrica está preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 0,5 en términos del valor obtenido restando el log (valor de resistividad de volumen) obtenido 30 segundos después de aplicar el voltaje del log (valor de resistividad de volumen) obtenido 10 minutos después de aplicar la tensión bajo la condición para medir el valor de resistividad de volumen como se describió anteriormente.

El caucho reticulado así obtenido de la presente invención se obtiene usando el caucho de poliéter mencionado anteriormente de la presente invención, por lo que tiene poca variación en el valor de la resistencia eléctrica y tiene un valor de resistencia eléctrica bajo, e incluso si se usa continuamente, se suprime un incremento en el valor de resistencia eléctrica.

<Miembro conductor>

El elemento conductor de la presente invención tiene un caucho reticulado de la presente invención.

El caucho reticulado de la presente invención, mediante el uso de estas propiedades, es útil como un material para diversos tipos de productos de caucho industriales. Por ejemplo, puede usarse para un elemento conductor tal como un rollo conductor, una cuchilla conductora o una correa conductora que se usa para una máquina copiadora o una impresora; un material para una suela de calzado o una manguera; un material para un cinturón tal como una cinta transportadora o un pasamanos de una escalera mecánica; un sello y un material de empaque; etc. En particular, el caucho reticulado de la presente invención tiene poca variación en el valor de la resistencia eléctrica, tiene un bajo valor de resistencia eléctrica, e incluso si se usa continuamente, se suprime un aumento en el valor de resistencia eléctrica, por lo que se puede usar adecuadamente para un elemento conductor que se usa para una copiadora, impresora, etc., en particular un rollo conductor.

Ejemplos

A continuación, se darán ejemplos y ejemplos comparativos para explicar la presente invención más específicamente. Obsérvese que, en los ejemplos, las partes y % se basan en el peso a menos que se indique lo contrario.

Se evaluaron diversas propiedades físicas de acuerdo con los procedimientos descritos a continuación.

[Contenido de las Unidades de iones de onio]

En los ejemplos, el contenido de unidades de ion de onio se mide como sigue usando un aparato de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$). Se añadieron 30 mg de caucho de poliéter transformado en catión, que se había obtenido mediante la formación de onio seguido de coagulación y secado, a 1,0 mL de cloroformo deuterado y se agitó durante 1 hora para una disolución homogénea. La solución obtenida se midió entonces por $^1\text{H-RMN}$ para calcular la proporción de contenido de la unidad de ion de onio. En primer lugar, a partir de los valores integrados del protón derivado de la cadena de poliéter, que es una cadena principal del caucho de poliéter transformado en catión, se calculó el número molar B1 de todas las unidades de monómero en el polímero (incluida la unidad de ion de onio). A continuación, a partir de los valores integrados del protón derivado de un grupo que contiene ion de onio, se calculó el número molar B2 de las unidades de ion de onio introducidas (es decir, la unidad representada por la fórmula general (1) anterior). A continuación, dividiendo el número molar B2 de las unidades de ion onio introducidas (es decir, la unidad representada por la fórmula general (1)) anterior por el número molar B1 de todas las unidades de monómero en el polímero (incluida la unidad de ion de onio), el contenido de proporción de la unidad de ion de onio se calculó como se representa mediante la siguiente fórmula (4).

$$\text{Proporción de contenido de unidad de ion de onio (\% en moles) = } 100 \times \text{B2/B1} \bullet \bullet (4)$$

[Viscosidad de Mooney]

La viscosidad de Mooney se midió de acuerdo con JIS K6300 a 100°C.

[Valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH)]

La composición de caucho se conformó y se reticuló a una temperatura de 160 °C y 30 minutos mediante una prensa para obtener un caucho reticulado en forma de hoja vertical de 15 cm, horizontal de 10 cm, espesor de 2 mm (Pieza de Prueba en forma de hoja). Además, se usó el caucho reticulado en forma de hoja obtenido para medir el valor de resistividad de volumen. Tenga en cuenta que el valor de resistividad de volumen se midió en base al procedimiento de electrodo de doble anillo de JIS K6271, se hicieron las condiciones de medición a una temperatura de 23 °C y una humedad del 50 %, el voltaje aplicado fue 1.000V, y se midió el valor de 30 segundos después del inicio de la aplicación de la voltaje.

[Aumentar el valor en el valor de resistividad de volumen causado por la corriente eléctrica (23°C, 50 % RH)]

Se obtuvo un valor de incremento en el valor de resistividad de volumen que fue causado por la corriente eléctrica restando el log (valor de resistividad de volumen) obtenido 30 segundos después de aplicar voltaje del log (valor de resistividad volumétrica) obtenido 10 minutos después de aplicar la tensión para medir el valor del volumen de resistividad como se describió anteriormente. Además, la proporción de mejora del aumento causado por la corriente eléctrica se define mediante la siguiente fórmula general (6).

Proporción de mejora del aumento causado por la corriente eléctrica (%) = $100 \times \frac{(\text{aumentar el valor del valor de resistividad de volumen del caucho de poliéster base causado por la corriente eléctrica}) - (\text{aumentar el valor del valor de resistividad de volumen del caucho de poliéster transformado en catión causado por la corriente eléctrica})}{(\text{aumentar el valor del valor de resistividad de volumen del caucho de poliéster base causado por la corriente eléctrica})} \cdot (6)$

Obsérvese que el caucho de poliéster base del caucho de poliéster transformado en catión de los Ejemplos 1 a 4 es el caucho de poliéster A que se usa en el Ejemplo Comparativo 1, el caucho de poliéster base del caucho de poliéster transformado en catión del Ejemplo 5 es el caucho de poliéster B que se usa en el Ejemplo Comparativo 2 y el caucho de poliéster base del caucho de poliéster transformado en catión del Ejemplo 6 es el caucho de poliéster C que se usa en el Ejemplo Comparativo 3.

[Medición del conjunto de compresión]

La composición de caucho se moldeó y reticuló mediante una prensa a una temperatura de 160 °C durante 30 minutos para obtener un caucho reticulado en forma de columna de diámetro de 29 mm, altura de 12,7 mm (forma de columna de Pieza de Prueba). Además, de acuerdo con JIS K6262, el caucho reticulado obtenido se comprimió al 25 %, se dejó reposar en ese estado en un ambiente a 70 °C durante 22 horas, después se liberó la compresión y se midió el conjunto de compresión. Cuanto menor es la compresión establecida en el valor, más se sostiene la elasticidad de caucho y mejor se puede juzgar el caucho.

(Ejemplo de producción 1, Producción de catalizador de polimerización)

El interior de un recipiente de vidrio sellado herméticamente resistente a la presión se sustituyó por nitrógeno y se suministró con 200 partes de tolueno y 60 partes de triisobutilaluminio. Esta botella de vidrio se sumergió en agua helada para enfriarla, después se añadieron y se agitaron 230 partes de éter dietílico. A continuación, mientras se enfriaba con agua helada, se añadieron 13,6 partes de ácido fosfórico y se agitó adicionalmente. En este momento, la reacción entre el triisobutilaluminio y ácido fosfórico causa que la presión dentro del recipiente se eleve, por lo que la presión se alivió adecuadamente. La mezcla de reacción obtenida se maduró en un baño de agua caliente a 60 °C durante 1 hora para obtener una solución de catalizador.

(Ejemplo de producción 2, Producción de Caucho de Poliéster A)

A un autoclave, se añadieron 223,5 partes de epíclorhidrina, 27,5 partes de éter alilglicídico, 19,7 partes óxido de etileno y 2585 partes de tolueno. Mientras se agita en una atmósfera de nitrógeno, la solución interna se elevó en temperatura a 50°C y se añadieron las 11,6 partes de la solución de catalizador obtenida anteriormente para iniciar la reacción. A continuación, a partir del inicio de la reacción, una solución compuesta de 129,3 partes de óxido de etileno disuelta en 302 partes de tolueno se añadió continuamente durante 5 horas a una velocidad igual. Adicionalmente, cada 30 minutos después del inicio de la reacción, se añadió la solución del catalizador en cantidades de 6,2 partes cada una para la adición durante 5 horas. A continuación, se añadieron y se agitaron 15 partes y se finalizó la reacción. A esto, además, se añadió y se agitó un antioxidante compuesto de 4,4'-tiobis-(6-terc-butil-3-metilfenol) en 45 partes de solución de tolueno al 5 %. Se llevó a cabo la separación por vapor para eliminar el tolueno y eliminar el agua sobrenadante, a continuación se secó el resultado en vacío a 60°C para obtener las 400 partes de caucho de poliéster A. Este caucho de poliéster A tiene una proporción de composición de monómeros de unidad de monómero de epíclorhidrina de 40 % en moles, unidad de monómero de óxido de etileno de 56 % en moles y unidad de monómero de alilglicidiléter de 4 % en moles. Además, la viscosidad Mooney fue 60.

(Ejemplo de producción 3, Producción de Caucho de Poliéster B)

A un autoclave, se añadieron 198,6 partes de epíclorhidrina, 28,9 partes de éter alilglicídico, 22,8 partes de óxido de etileno y 2.585 partes de tolueno. Mientras se agita en una atmósfera de nitrógeno, la solución interna se elevó en temperatura a 50°C y se añadieron las 11,6 partes de la solución de catalizador obtenida anteriormente para iniciar

la reacción. A continuación, a partir del inicio de la reacción, una solución compuesta de 149,7 partes de óxido de etileno disuelta en 302 partes de tolueno se añadió continuamente durante 5 horas a una velocidad igual. Adicionalmente, cada 30 minutos después del inicio de la reacción, se añadió la solución del catalizador en cantidades de 6,2 partes cada una para la adición durante 5 horas. A continuación, se añadieron y se agitaron 15 partes y se finalizó la reacción. A esto, además, se añadió y se agitó un antioxidante compuesto de 4,4'-tiobis-(6-tert-butil-3-metilfenol) en 45 partes de solución de tolueno al 5 %. Se llevó a cabo la separación por vapor para eliminar el tolueno y eliminación del agua sobrenadante, a continuación se secó el resultado en vacío a 60°C para obtener las 400 partes de caucho de poliéter B 400. Éste caucho de poliéter B tiene una proporción de composición de monómeros de unidad de monómero de epíclorhidrina de 34 % en moles, unidad de monómero de óxido de etileno de 62 % en moles, y unidad de monómero de éter de acrilglicidilo de 4 % en moles. Además, la viscosidad de Mooney fue 45.

(Ejemplo de producción 4, Producción de Caucho de Poliéter C)

A un autoclave se añadieron 304 partes de epíclorhidrina, 15 partes de éter alilglicídico, 11,2 partes de óxido de etileno y tolueno 2.585 partes. Mientras se agita en una atmósfera de nitrógeno, la solución interna se elevó en temperatura a 50 °C y se añadieron las 11,6 partes de la solución de catalizador obtenida anteriormente para iniciar la reacción. A continuación, a partir del inicio de la reacción, una solución compuesta de 68,9 partes de óxido de etileno disuelta en 302 partes de tolueno se añadió continuamente durante 5 horas a una velocidad igual. Adicionalmente, cada 30 minutos después del inicio de la reacción, se añadió la solución del catalizador en cantidades de 6,2 partes cada una para la adición durante 5 horas. A continuación, se añadieron y se agitaron 15 partes para causar la finalización de la reacción. A esto, además, se añadió y se agitó un antioxidante compuesto de 4,4'-tiobis-(6-tert-butil-3-metilfenol) en 45 partes de solución de tolueno al 5 %. Se llevó a cabo la separación por vapor, se eliminó el agua sobrenadante, a continuación se secó el resultado en vacío a 60°C para obtener 400 partes de caucho de poliéter C. Éste caucho de poliéter C tiene una proporción de composición de monómeros de unidad de monómero de epíclorhidrina de 62,5 % en moles, unidad de monómero de óxido de etileno de 35 % en moles y unidad de monómero de éter de alilglicidilo de 2,5 % en moles. Además, la viscosidad Mooney fue 90.

[Ejemplo 1]

(Producción del caucho de poliéter transformado en catión 1)

A un reactor de vidrio equipado con un agitador, se añadieron las 181 partes de caucho de poliéter A y 1.211 partes de tolueno y se agitó a 50°C durante 12 horas para hacer que el caucho de poliéter A se disuelva. A continuación, se añadieron 70 partes de metanol y se agitó durante 15 minutos. A la solución de caucho de poliéter obtenida así, se añadieron 93 partes de 1-metilimidazol. Mientras se agitaba, la mezcla se elevó en temperatura hasta 75°C. Se realizó la reacción a 75°C por 96 horas. Después de 96 horas, la solución de reacción se enfrió a 20°C para parar la reacción. La solución de reacción se coaguló por destilación del solvente por vapor, después se filtró para eliminar el agua, luego se secó en vacío para recuperar el caucho de poliéter transformador en catión 1 con una producción de 192 partes. El caucho de poliéter transformado en catión 1 obtenido se midió por ¹H-RMN de acuerdo con el procedimiento antes mencionado para calcular el contenido de unidades de ion de onio. El caucho de poliéter transformado en catión 1 tenía un contenido de unidades de ion de onio de 3,39 % en moles y una viscosidad de Mooney de 70.

(Producción de la composición de caucho 1 y el caucho reticulado 1)

Se cargaron a un mezclador Bambury, 100 partes del caucho de poliéter transformado en catión 1 obtenidas anteriormente, una carga compuesta de 10 partes de negro de carbón (Seast SO, fabricado por Tokai Carbon), un auxiliar de aceleración de reticulación compuesto de 5 partes de Zinc White No. 1 (ZnO # 1, fabricado por Seido Chemical), y un auxiliar de aceleración de reticulación compuesto de 0,5 partes de ácido esteárico. La mezcla se amasó a 50°C durante 5 minutos, después la composición de caucho se descargó de un mezclador Bambury. A continuación, a un rodillo abierto a 50 °C, se cargó esta composición de caucho, un agente reticulante compuesto de 0,5 partes azufre (Sulfax PMC, fabricado por Tsurumi Chemical), un agente de reticulación compuesto por 1 parte de disulfuro de morfina (Vulnoc R, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), un acelerador de reticulación constituido por 1 parte de disulfuro de tetraetiltiuram (Noccelar TET, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.) y 5 partes de disulfuro de dibenzotiazilo (Noccelar DM, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.). La mezcla se amasó durante 10 minutos para preparar la composición de caucho 1. Esta composición de caucho 1 se reticuló presionando a 160 °C durante 30 minutos para preparar el caucho reticulado 1 (Pieza de Prueba 1). Se evaluó la Pieza de Prueba 1 en cuando al valor de resistividad de volumen (23°C, 50 % RH) y otras propiedades físicas. La tabla 1 muestra los resultados.

55

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Caucho de poliéter base	Caucho de poliéter A EO/ECH/AGE = 56/40/4				Caucho de poliéter B EO/ECH/AGE = 62/34/4	Caucho de poliéter C EO/ECH/AGE = 35/62,5/2,5	Caucho de poliéter A EO/ECH/AGE = 56/40/4	Caucho de poliéter B EO/ECH/AGE = 62/34/4	Caucho de poliéter C EO/ECH/AGE = 35/62,5/2,5
Agente formador de onio	1-Me-Im						-	-	-
Contenido de la unidad de ion onio (% en moles)	3,39	0,81	2,18	9,67	1,79	2,28	0,00		
Relación de composición de caucho de poliéter catiónico (EO/ECH/N+/AGE)	56/36,61/3,39/4	56/39,19/0,81/4	56/37,82/2,18/4	62/30,33/9,67/4	62/32,21/1,79/4	35/80,22/2,28/2,5	-	-	-
Viscosidad de Mooney	70	63	67	89	50	97	60	45	90
Log (valor de resistividad de volumen)	6,47	7,24	7,13	5,86	6,53	7,75	7,71	7,70	8,25
Aumentar el valor en el valor de resistividad de volumen causado por la corriente eléctrica	0,07	0,38	0,23	0,00	0,27	0,09	0,51	0,65	0,36
Relación de mejora del aumento causado por la corriente eléctrica [%]	86	25	55	100	58	75	-	-	-
Juego de compresión [%] (70 ° C, 22 horas)	1	9	2	4	3	3	23	23	25

* En la tabla, EO: unidad de monómero de óxido de etileno, ECH: unidad de monómero de epíclorohidrina, AGE: unidad de monómero de éter de alilglicidilo, 1-Me-Im: 1-metilimidazol, N+: unidad de ion onio (unidad mostrada por la fórmula general (1))

[Ejemplo 2]

(Producción de caucho de poliéter transformado en catión 2)

A un reactor de vidrio equipado con un agitador, las 181 partes de caucho de poliéter A y las 1.211 partes de tolueno se añadieron y se agitó la mezcla a 50°C durante 12 horas para hacer que el caucho de poliéter A se disuelva. A continuación, se añadieron 70 partes de metanol y la mezcla se agitó durante 15 minutos. A la solución de caucho de poliéter obtenida así, se añadieron 43,8 partes de 1-metilimidazol. Mientras se agitaba, la mezcla se elevó en temperatura hasta 85°C. Se realizó la reacción a 85°C por 96 horas. Después de 96 horas, la solución de reacción se enfrió a 20°C para parar la reacción. La solución de reacción se hizo para coagular por destilación del solvente por vapor, después se filtró para eliminar el agua, después se secó en vacío para recuperar el caucho de poliéter transformado en catión 2 en una producción de 180 partes. El caucho de poliéter transformado en catión 2 obtenido se midió por ¹H-RMN para calcular el contenido de unidades de ion de onio. El caucho de poliéter catiónico 2 obtenido tenía un contenido de unidades de ion de onio de 0,81 % en moles y una viscosidad de Mooney de 63.

(Producción de composición de caucho 2 y el caucho reticulado 2)

Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, usando 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 2, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 2 y el caucho reticulado 2 (Pieza de Prueba 2). Esta Pieza de Prueba 2 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo 3]

(Producción de caucho de poliéter transformado en catión 3)

A un reactor de vidrio equipado con un agitador, las 181 partes de caucho de poliéter A y las 1.211 partes de tolueno se añadieron y se agitó la mezcla a 50°C durante 12 horas para hacer que el caucho de poliéter A se disuelva. A continuación, se añadieron 70 partes de metanol y la mezcla se agitó durante 15 minutos. A la solución de caucho de poliéter obtenida así, se añadieron 43,8 partes de 1-metilimidazol. Mientras se agitaba, la mezcla se elevó en temperatura hasta 95°C. Se realizó la reacción a 95°C por 72 horas. Después de 72 horas, la solución de reacción se enfrió a 20°C para parar la reacción. La solución de reacción se coaguló por destilación del solvente por vapor, después se filtró para eliminar el agua, luego se secó en vacío para recuperar el caucho de poliéter transformado en catión 3 con una producción de 185 partes. El caucho de poliéter transformado en catión 3 obtenido se midió por ¹H-NMR de acuerdo con el procedimiento antes mencionado para calcular el contenido en unidades de ion de onio. El caucho de poliéter transformado en catión 3 obtenido tenía un contenido de unidades de ion de onio de 2,18 % en moles y una viscosidad de Mooney de 67.

(Producción de Composición de Caucho 3 y el caucho reticulado 3)

Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, usando 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 3, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 3 y el caucho reticulado 3 (Pieza de Prueba 3). Esta Pieza de Prueba 3 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo 4]

(Producción de caucho de poliéter transformado en catión 4)

A un reactor de vidrio equipado con un agitador, las 181 partes de caucho de poliéter A y las 1.211 partes de tolueno se añadieron y se agitó la mezcla a 50°C durante 12 horas para hacer que el caucho de poliéter A se disuelva. A continuación, se añadieron 70 partes de metanol y la mezcla se agitó durante 15 minutos. A la solución de caucho de poliéter obtenida así, se añadieron 87,6 partes de 1-metilimidazol. Mientras se agitaba, la mezcla se elevó en temperatura hasta 105°C. Se realizó la reacción a 105°C por 72 horas. Después de 72 horas, la solución de reacción se enfrió a 20°C para parar la reacción. La solución de reacción se coaguló por destilación del solvente por vapor, después se filtró para eliminar el agua, luego se secó en vacío para recuperar el caucho de poliéter transformado en catión 4 en una producción de 201 partes. Se midió el caucho de poliéter transformado en catión 4 en cuanto a ¹H-RMN de acuerdo con el procedimiento antes mencionado para calcular el contenido en unidades de ion de onio. El caucho de poliéter transformado en catión 4 obtenido tenía un contenido de unidades de ion de onio de 9,67 % en moles y una viscosidad de Mooney de 89.

(Producción de la composición de caucho 4 y el caucho reticulado 4)

Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, usando 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 4, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 4 y el caucho reticulado 4 (Pieza de Prueba 4). Esta Pieza de Prueba 4 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo 5]

(Producción de caucho de poliéter transformado en catión 5)

5 A un reactor de vidrio equipado con un agitador, las 181 partes de caucho de poliéter B y las 1.211 partes de tolueno se añadieron y se agitó la mezcla a 50°C durante 12 horas para hacer que el caucho de poliéter B se disuelva. A continuación, se añadieron 70 partes de metanol y la mezcla se agitó durante 15 minutos. A la solución de caucho de poliéter obtenida así, se añadieron 43,8 partes de 1-metilimidazol. Mientras se agitaba, la mezcla se elevó en temperatura hasta 95°C. Se realizó la reacción a 95°C por 72 horas. Después de 72 horas, la solución de reacción se enfrió a 20°C para parar la reacción. La solución de reacción se coaguló por destilación del solvente por vapor, después se filtró para eliminar el agua, luego se secó en vacío para recuperar el caucho de poliéter transformado en catión 5 en una producción de 183 partes. El caucho de poliéter transformado en catión 5 obtenido se midió en cuanto 1H-NMR de acuerdo con el procedimiento antes mencionado para calcular el contenido en unidades de ion de onio. El caucho de poliéter transformado en catión 5 obtenido tenía un contenido de unidades de ion de onio de 1,79 % en moles y una viscosidad de Mooney de 50.

(Producción de la composición de caucho 5 y el caucho reticulado 5)

15 Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, usando 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 5, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 5 y el caucho reticulado 5 (Pieza de Prueba 5). Esta Pieza de Prueba 5 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo 6]

20 (Producción de caucho de poliéter transformado en catión 6)

A un reactor de vidrio equipado con un agitador, las 181 partes de caucho de poliéter C y las 1.211 partes de tolueno se añadieron y se agitó la mezcla a 50°C durante 12 horas para hacer que el caucho de poliéter C se disuelva. A continuación, se añadieron 70 partes de metanol y la mezcla se agitó durante 15 minutos. A la solución de caucho de poliéter obtenida así, se añadieron 43,8 partes de 1-metilimidazol. Mientras se agitaba, la mezcla se elevó en temperatura hasta 95°C. Se realizó la reacción a 95°C por 72 horas. Después de 72 horas, la solución de reacción se enfrió a 20°C para parar la reacción. La solución de reacción se coaguló por destilación del solvente por vapor, después se filtró para eliminar el agua, luego se secó en vacío para recuperar el caucho de poliéter transformado en catión 6 en una producción de 184 partes. El caucho de poliéter transformado en catión 6 obtenido se midió en cuanto a 1H-RMN de acuerdo con el procedimiento antes mencionado para calcular el contenido en unidades de ion de onio. El caucho de poliéter transformado en catión 6 obtenido tenía un contenido de unidades de ion de onio de 2,28 % en moles y una viscosidad de Mooney de 97.

(Producción de la composición de caucho 6 y el caucho reticulado 6)

35 Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, usando 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 6, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 6 y el caucho reticulado 6 (Pieza de Prueba 6) . Esta Pieza de Prueba 6 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo Comparativo 1]

(Producción de la composición de caucho 7 y el caucho reticulado 7)

40 Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, que usa 100 partes de caucho de poliéter A, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 7 y caucho reticulado 7 (Pieza de Prueba 7). Esta Pieza de Prueba 7 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo Comparativo 2]

(Producción de la composición de caucho 8 y el caucho reticulado 8)

50 Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, que usa 100 partes de caucho de poliéter B, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 8 y caucho reticulado 8 (Pieza de Prueba 8). Esta Pieza de Prueba 8 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo Comparativo 3]

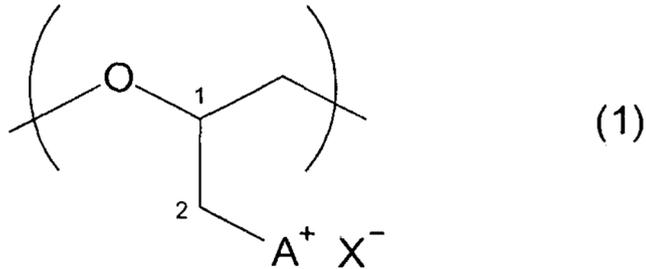
(Producción de la composición de caucho 9 y el caucho reticulado 9)

5 Excepto por, en lugar de usar 100 partes de caucho de poliéter transformado en catión 1, que usa 100 partes de caucho de poliéter C, se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1 para preparar y producir la composición de caucho 9 y caucho reticulado 9 (Pieza de Prueba 9). Esta Pieza de Prueba 9 se evaluó en cuanto a propiedades físicas tales como el valor de resistividad de volumen (23°C, 50 %RH). La tabla 1 muestra los resultados.

10 Como se muestra en la Tabla 1, los cauchos reticulados 1 a 4 que usan los cauchos de poliéter de la presente invención (Ejemplos 1 a 4) tienen valores de resistividad de volumen inferiores a los del caucho reticulado 7 que usa el caucho de poliéter A base que no tienen un grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico (Ejemplo Comparativo 1). Además, el valor de aumento en el valor de resistividad de volumen causado por la corriente eléctrica también se suprimió. De manera similar, el caucho reticulado 5 que usa el caucho de poliéter de la presente
15 invención (Ejemplo 5) tiene un valor de resistividad de volumen inferior al caucho reticulado 8 que usa el caucho de poliéter base B (Ejemplo Comparativo 2), mientras de manera similar el caucho reticulado 6 que usa el caucho de poliéter de la presente invención (Ejemplo 6) tiene uno más bajo que el caucho reticulado 9 que usa el caucho de poliéter C base (Ejemplo Comparativo 3). Además, el valor de aumento en el valor de resistividad de volumen causado por la corriente eléctrica también se suprimió. Además, los cauchos reticulados 1 a 6 que usan los cauchos de poliéter de la presente invención (Ejemplos 1 a 6) también tienen un conjunto de compresión pequeño, por lo que se confirma que mantienen sus elasticidades de caucho y que son adecuados para aplicaciones como miembros conductores.

REIVINDICACIONES

1. Un caucho de poliéter que comprende unidades expresadas por la siguiente fórmula general (1) en 0,1 % en moles o más pero menos de 30 % en moles.



- 5 en la que en la fórmula general (1) anterior, A⁺ es un grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico, dicho grupo que contiene un anillo de imidazol catiónico está unido con el átomo de carbono en la posición "2" que se muestra en la fórmula general (1) anterior a través de un átomo de nitrógeno que forma dicho anillo de imidazol catiónico, X⁻ es un contra-anión arbitrario.
- 10 2. El caucho de poliéter como se define en la reivindicación 1, que comprende además unidades monoméricas reticulables.
3. El caucho de poliéter de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dichas unidades monoméricas reticulables son unidades monoméricas de epihalohidrina y/o unidades monoméricas de óxido insaturado.
- 15 4. Una composición de caucho que comprende el caucho de poliéter como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y un agente de reticulación.
5. Una composición de caucho que comprende el caucho de poliéter como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y una carga.
6. Una composición de caucho como se define en la reivindicación 5, que comprende además un agente de reticulación.
- 20 7. Un caucho reticulado obtenido mediante reticulación de la composición de caucho como se define en la reivindicación 4 o 6.
8. Un elemento conductor que comprende el caucho reticulado como se define en la reivindicación 7.