

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 300**

51 Int. Cl.:

**C08L 71/03** (2006.01)

**C08J 3/215** (2006.01)

**C08L 9/02** (2006.01)

**G03G 15/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2013 PCT/JP2013/076947**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14054735**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2013 E 13843902 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2905315**

54 Título: **Procedimiento de producción de una composición de caucho**

30 Prioridad:

**04.10.2012 US 201261709690 P**

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

**26.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIWA, KAZU y  
CABLE, CLARK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 656 300 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**

Procedimiento de producción de una composición de caucho

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de una composición de caucho, más concretamente se refiere a un procedimiento de producción de una composición de caucho que proporciona un caucho reticulado que tiene un bajo valor de resistividad volumétrica, que es de baja dureza, y que mantiene baja la contaminación de un fotoconductor cuando se utiliza como elemento conductor.

**Antecedentes de la técnica**

10 Los dispositivos fotográficos electrónicos, tales como las fotocopiadoras electrónicas, y las impresoras fotográficas electrónicas, tienen un mecanismo que carga uniformemente la circunferencia externa de un tambor fotoconductor, luego expone un patrón de impresión o patrón de copia en la circunferencia externa de dicho tambor fotoconductor para formar una imagen electrostática latente, deposita un tóner en esta imagen electrostática latente para formar (desarrollar) una imagen de tóner y transfiere esta imagen de tóner a un papel de copiadora o a un papel de impresora para imprimir o copiar la imagen.

15 En un dispositivo fotográfico electrónico de este tipo, tal como el rodillo de carga para cargar uniformemente la circunferencia externa del tambor fotoconductor, el rodillo revelador para revelar la imagen electrostática latente de la circunferencia externa del tambor fotoconductor en una imagen de tóner, el rodillo alimentador para suministrar el tóner al rodillo revelador, y el rodillo de transferencia para transferir la imagen de tóner, se utiliza un rodillo de caucho. Como tal rodillo de caucho, generalmente se utiliza un rodillo de caucho conductor que se compone de  
20 caucho, al que se le agrega un material que imparte conductividad, tal como negro de humo.

Sin embargo, aunque tal rodillo de caucho conductor tiene una conductividad mejorada debido a la adición del material que imparte la conductividad, su dureza acaba siendo mayor y, por lo tanto, no se obtiene la suficiente "línea de presión" al entrar en contacto con otro elemento y a veces se producen problemas en el dispositivo fotográfico electrónico.

25 Para hacer frente a tales problemas, se conoce el procedimiento que consiste en mezclar en el rodillo de caucho conductor un plastificante o suavizante para hacer que disminuya la dureza. Sin embargo, surge el problema de que el plastificante o suavizante se derrame en la circunferencia del rodillo cuando se aplica voltaje al rodillo de caucho conductor, de modo que se acaben contaminando otros elementos, en particular, el fotoconductor.

30 Para resolver el problema de contaminación del fotoconductor debido a tal derrame, el Documento de Patente 1, por ejemplo, divulga un rodillo de caucho conductor que contiene de 40 a 90 partes en peso de un caucho sólido (A), con un contenido del 10 al 60% en peso de un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, del 40 a 90% en peso de un monómero de dieno conjugado, y del 0 a 20% en peso de otro monómero etilénicamente insaturado polimerizados juntos, de 10 a 60 partes en peso de un caucho líquido (B), con un contenido del 10 al 60% en peso de un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, del 40 al 90% en peso de un monómero de dieno conjugado, y  
35 del 0 al 20% en peso de otro monómero etilénicamente insaturado polimerizados juntos, y de 0 a 50 partes en peso de otro caucho sólido (C). Sin embargo, el rodillo de caucho conductor que se divulga en este Documento de Patente 1 tiene un alto valor de resistencia eléctrica, por lo que es insuficiente para alcanzar las velocidades mayores que se requieren de los dispositivos fotográficos electrónicos en los últimos años.

40 En contraposición a esto, como técnica que reduce el valor de resistencia eléctrica al tiempo que resuelve el problema del derrame, el Documento de Patente 2 divulga una composición de caucho para un rodillo de caucho conductor que contiene 100 partes en peso de un componente de caucho (A), con un contenido del 40 al 90% en peso de un caucho de epihalohidrina (A1) con una viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$ , 100 °C) de 20 a 200 y del 60 al 10% en peso de un polímero de epihalohidrina de bajo peso molecular (A2) con un  $\eta_{sp}/C$  de 0,01 a 0,5, y de 10 a 250 partes en peso de negro de humo (B), con un tamaño medio de partícula de 90 a 560 nm y un área superficial  
45 específica de 5 a 20 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, en la técnica del Documento de Patente 2, surgen los problemas de que, para obtener un valor de resistencia eléctrica inferior, es necesario añadir un material que imparta conductividad constituido por negro de humo en una cantidad relativamente grande, y de que reducir adicionalmente la dureza del rodillo de caucho conductor obtenido resulta difícil. Los Documentos de Patente 3-6 también divulgan rodillos de carga eléctricos para evitar la contaminación del fotoconductor a base de mezclas de poliéteres y cauchos de nitrilo.

**Documentos de la técnica anterior****Documentos de patente**

Documento de Patente 1: publicación de patente japonesa (A) n.º 9-309975

Documento de Patente 2: publicación de patente japonesa (A) n.º 2002-10530

Documento de Patente 3: publicación de patente japonesa (A) n.º 2003-043785

55 Documento de Patente 4: publicación de patente japonesa (A) n.º 2008-138038

Documento de Patente 5: US2011281703  
Documento de Patente 6: US 2004/096247

### **Sumario de la invención**

#### **Problema que ha de resolver la invención**

5 La presente invención se realizó en vista de tal situación real y tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la producción de una composición de caucho que proporcione un caucho reticulado que tenga un bajo valor de resistividad volumétrica, que sea de baja dureza y que mantenga baja la contaminación del fotoconductor cuando se utilice como elemento conductor.

#### **Medios para resolver los problemas**

10 Los inventores llevaron a cabo una intensa investigación para conseguir el objeto anterior y, como resultado de ello, descubrieron que al hacer que un caucho de poliéter se disuelva en un disolvente a una concentración predeterminada y mezclar en la solución el caucho de poliéter disuelto en el disolvente y un caucho de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado en estado líquido, se obtiene una composición de caucho  
15 que proporciona un caucho reticulado que tiene un bajo valor de resistividad volumétrica, que es de baja dureza y que mantiene baja la contaminación del fotoconductor cuando se usa como elemento conductor, completando así la presente invención.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de una composición de caucho que comprende una etapa de mezclar en una solución un caucho de poliéter disuelto en un disolvente a una concentración de 0,1 a 30% en peso y un caucho de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente  
20 insaturado en estado líquido.

En el procedimiento de producción de la presente invención, en el componente de caucho que forma la composición de caucho, la relación del caucho de poliéter es preferentemente de 60 a 99% en peso y la relación del caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado es preferentemente de 40 a 1% en peso.

25 En el procedimiento de producción de la presente invención, el caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado es preferentemente un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el caucho de poliéter preferentemente contiene unidades monoméricas de óxido de etileno en una cantidad de 40 a 80% en moles, y más preferentemente contiene además unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen grupos vinilo en una cantidad de 1 a 15% en moles, y unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen átomos de halógeno en una cantidad de 5 a 59%  
30 en moles.

El procedimiento de producción de la presente invención preferentemente comprende además una etapa de eliminación del disolvente de la solución que contiene el caucho de poliéter y el caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado, para obtener así una composición de caucho en forma sólida.

35 Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de un caucho reticulado que comprende una etapa de reticulación de la composición de caucho obtenida mediante el anterior procedimiento de producción. Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de un elemento conductor obtenido usando el caucho reticulado obtenido mediante el anterior procedimiento de producción.

#### **Efectos de la invención**

40 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan una composición de caucho que provee un caucho reticulado que tiene un bajo valor de resistividad volumétrica, que es de baja dureza, y que mantiene baja la contaminación del fotoconductor cuando se utiliza como elemento conductor, y un caucho reticulado y un elemento conductor que se obtienen usando tal composición de caucho y evitan de manera eficaz la contaminación de un  
45 fotoconductor.

#### **Descripción de realizaciones**

Un procedimiento de producción de una composición de caucho de la presente invención tiene una etapa de mezclar en una solución un caucho de poliéter que está disuelto en un disolvente a una concentración de 0,1 a 30% en peso y un caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado.

50 A continuación, en primer lugar, se explicarán los componentes que forman la composición de caucho que se produce mediante la presente invención.

La composición de caucho que se produce de acuerdo con la presente invención contiene un caucho de poliéter y un caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado.

<Caucho de poliéter>

5 El caucho de poliéter que se usa en la presente invención no está particularmente limitado siempre que sea un caucho que tenga, como unidad estructural principal, unidades repetitivas de oxialquileno que se obtienen polimerizando un monómero de oxirano mediante polimerización por apertura de anillo. El tipo del monómero de oxirano tampoco está particularmente limitado, pero el caucho de poliéter que se usa en la presente invención preferentemente contiene unidades monoméricas de óxido de etileno a base de un monómero de óxido de etileno. La relación de contenido de las unidades monoméricas de óxido de etileno es, respecto de las unidades monoméricas totales del caucho de poliéter, preferentemente de 40 a 80% en moles, más preferentemente de 45 a 75% en moles, aún más preferentemente de 50 a 70% en moles. Si la relación de contenido de las unidades monoméricas de óxido de etileno es demasiado pequeña, el valor de resistividad volumétrica en el caso de un caucho reticulado puede aumentar. Por otro lado, si la relación de contenido de las unidades monoméricas de óxido de etileno es demasiado grande, es probable que se produzca contaminación del fotoconductor cuando se usa el caucho reticulado obtenido para el rodillo conductor de un dispositivo fotográfico electrónico, etc.

Adicionalmente, el caucho de poliéter que se usa en la presente invención contiene preferentemente, además de las unidades monoméricas de óxido de etileno, unidades de un monómero de oxirano que se puede copolimerizar con óxido de etileno. Como monómero de oxirano que se puede copolimerizar con óxido de etileno pueden mencionarse el óxido de alquileno C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, éter glicidílico C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, óxido de un compuesto de vinilo aromático, monómeros de oxirano reticulables en los que se introducen grupos reticulables, etc. Entre estos también es preferible, desde el punto de vista de la reticulación, el monómero de oxirano reticulable. Estos monómeros de oxirano que pueden copolimerizarse con óxido de etileno pueden usarse como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados.

25 Como ejemplos específicos de óxidos de alquileno C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> se pueden mencionar óxidos de alquileno lineales tales como óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiisobutano, 2,3-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxitetradecano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxioctadecano y 1,2-epoxieicosano; óxidos de alquileno cíclicos tales como 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano y 1,2-epoxiciclododecano, etc.

Como ejemplos específicos de éteres glicidílicos C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> se pueden mencionar éteres alquilglicidílicos tales como éter metilglicidílico, éter etilglicidílico, éter butilglicidílico y éteres arilglicidílicos tales como éter fenilglicidílico

30 Como ejemplos específicos de óxidos de un compuesto de vinilo aromático, se pueden mencionar el óxido de estireno, etc.

Como monómeros de oxirano reticulables, pueden mencionarse monómeros de oxirano en los que pueden introducirse grupos reticulables tales como el óxido de alquileno C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> y el éter glicidílico C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, anteriormente mencionados, etc. Los grupos reticulables no están particularmente limitados, pero pueden mencionarse un grupo vinilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo carboxilo, un grupo de ácido anhídrido, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, etc. Entre estos también se prefieren un grupo vinilo y un átomo de halógeno.

40 Como ejemplos específicos de un monómero de oxirano reticulable que tiene un grupo vinilo, pueden mencionarse éteres glicidílicos etilénicamente insaturados tales como éter vinilglicidílico, éter alilglicidílico, éter butenilglicidílico y éter o-alilfenilglicidílico; monoepóxidos de dieno tales como monoepóxido de butadieno; ésteres glicidílicos de ácido carboxílico etilénicamente insaturados tales como acrilato glicidílico y metacrilato glicidílico; etc. Entre estos, son preferibles los éteres glicidílicos etilénicamente insaturados, siendo particularmente preferible el éter alilglicidílico.

45 En el caucho de poliéter que se usa en la presente invención, la relación de contenido de las unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen un grupo vinilo es, respecto de las unidades monoméricas totales del caucho de poliéter, preferentemente de 1 a 15% en moles, más preferentemente de 2 a 12% en moles, aún más preferentemente de 3 a 10% en moles. Si la relación de contenido de las unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen un grupo vinilo es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido es susceptible de deterioro en propiedades de compresión, mientras que, a la inversa, si es demasiado grande, durante la reacción de polimerización, una reacción de gelificación etc. puede producirse fácilmente, siendo probable que disminuya la moldeabilidad.

50 Asimismo, como ejemplos específicos de un monómero de oxirano reticulable que tiene un átomo de halógeno, pueden mencionarse epihalohidrinatas tales como epiclorohidrina, epibromohidrina, epiyodohidrina y epifluorohidrina, etc. Entre estas, es preferible la epiclorohidrina.

55 En el caucho de poliéter que se usa en la presente invención, la relación de contenido de las unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen un átomo de halógeno es, respecto de las unidades monoméricas totales del caucho de poliéter, preferentemente de 5 a 59% en moles, más preferentemente de 13 a 53% en moles, aún más preferentemente de 20 a 47% en moles. Si la relación de contenido de las unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen un átomo de halógeno es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido es susceptible

de deteriorarse en términos de resistencia a la tracción, elongación y propiedades de compresión. Por otro lado, si la relación de contenido es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido a veces experimentará un aumento en el valor de resistividad volumétrica.

5 Obsérvese que, en el caucho de poliéter que se usa en la presente invención, la relación de contenido de unidades monoméricas en base a un monómero de oxirano que puede copolimerizarse con óxido de etileno distintas de las unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen un grupo vinilo y las unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen un átomo de halógeno es, respecto las unidades monoméricas totales del caucho de poliéter, preferentemente de 30% en moles o menos, más preferentemente de 20% en moles o menos, y más preferentemente de 10% en moles o menos. Si la relación de contenido de estas unidades monoméricas es  
10 demasiado grande, el caucho reticulado obtenido puede llegar a tener un valor de resistividad volumétrica mayor.

El caucho de poliéter que se usa en la presente invención puede, por ejemplo, obtenerse usando el procedimiento de polimerización en solución o el procedimiento de polimerización por suspensión en disolvente, etc. para polimerizar mediante polimerización por apertura de anillo los monómeros mencionados anteriormente.

15 El catalizador de polimerización que se usa para la polimerización no está particularmente limitado siempre que sea un catalizador generalmente usado para la polimerización de poliéter. Como catalizador de polimerización, se pueden mencionar, por ejemplo, un catalizador obtenido haciendo reaccionar agua y acetilacetona con aluminio orgánico (publicación de patente japonesa examinada (B) n.º 35-15797); un catalizador obtenido haciendo reaccionar ácido fosfórico y trietilamina con triisobutil aluminio (publicación de patente japonesa examinada (B) n.º 46-27534); un catalizador obtenido haciendo reaccionar una sal de ácido orgánico de diazabicyclo undeceno y ácido fosfórico con triisobutil aluminio (publicación de patente japonesa examinada (B) n.º 56-51171); un catalizador  
20 obtenido haciendo reaccionar un producto parcialmente hidrolizado de alcóxido de aluminio y un compuesto de organozinc (publicación de patente japonesa examinada (B) n.º 43-2945); un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto de organozinc y alcohol polivalente (publicación de patente japonesa examinada (B) n.º 45-7751); un catalizador obtenido haciendo reaccionar dialquil zinc y agua (publicación de patente japonesa examinada (B) n.º 36-3394); un catalizador obtenido haciendo reaccionar cloruro de tributilestaño y fosfato de tributilo (patente japonesa (B) 3223978); etc.  
25

30 El disolvente de polimerización no está particularmente limitado siempre que sea un disolvente inerte, pero pueden usarse, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; hidrocarburos saturados lineales tales como n-pentano y n-hexano; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclopentano y ciclohexano; etc. Asimismo, entre estos cuando se utiliza el procedimiento de polimerización en solución para la polimerización por apertura de anillo, desde el punto de vista de la solubilidad del caucho de poliéter, es preferible el uso de hidrocarburos aromáticos y el tolueno es más preferible.

35 La temperatura de la reacción de polimerización es preferentemente de 20 a 150 °C y más preferentemente de 50 a 130 °C. La forma de polimerización puede ser el procedimiento por lotes, el procedimiento semicontinuo, el procedimiento continuo o cualquier otro procedimiento.

40 El caucho de poliéter puede ser de tipo copolimerización de copolimerización en bloque o copolimerización aleatoria, pero, en particular, cuando se usa óxido de etileno como monómero, se prefiere un copolímero aleatorio porque el copolímero aleatorio se suprime en la cristalización debido a un segmento de óxido de polietileno en el que una pluralidad de unidades de óxido de etileno se combinan secuencialmente y es menos probable que disminuya la elasticidad del caucho.

45 El caucho de poliéter que se usa en la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso, convertido en poliestireno usando cromatografía de permeación en gel, preferentemente de 200.000 a 2.000.000, más preferentemente de 500.000 a 1.500.000. Si el peso molecular promedio en peso es demasiado alto, la viscosidad Mooney aumenta y es probable que el moldeo se vuelva difícil. Por otra parte, si el peso molecular promedio en peso es demasiado bajo, el caucho reticulado obtenido es propenso a deteriorarse en las propiedades de compresión.

50 El caucho de poliéter que se usa en la presente invención tiene una viscosidad Mooney (viscosidad Mooney del polímero ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) preferentemente de 20 a 120, más preferentemente de 30 a 100. Si la viscosidad Mooney es demasiado alta, la procesabilidad del moldeo se perjudica y el moldeo para las aplicaciones a los elementos conductores se vuelve difícil, mientras que si la viscosidad Mooney es demasiado baja, es probable que el caucho reticulado obtenido disminuya en resistencia mecánica.

<Caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado>

55 El caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado que se usa en la presente invención (en lo sucesivo, denominado "caucho de nitrilo líquido") es un caucho de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado que presenta un estado líquido a temperatura normal (que tiene fluidez a temperatura normal) y tiene un peso molecular promedio en peso, convertido en poliestireno usando cromatografía de permeación en gel, preferentemente de 1.000 a 50.000, más preferentemente de 3.000 a 30.000, y aún más preferentemente de 3.000 a 15.000. Asimismo, el caucho de nitrilo líquido que se usa en la presente invención tiene

una viscosidad Mooney de polímero ( $ML_{1+4,100}^{\circ}C$ ), que se mide en base a JIS K6300, normalmente de 1 o menos, o que no se puede medir para la viscosidad Mooney.

5 El caucho de nitrilo líquido que se usa en la presente invención se obtiene habitualmente por copolimerización de un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, un monómero de dieno conjugado, y utilizando según las necesidades, otro monómero que pueda copolimerizarse con estos.

10 Como monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, pueden mencionarse, por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo,  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo,  $\alpha$ -metilacrilonitrilo,  $\alpha$ -metoxiacrilonitrilo,  $\alpha$ -etoxiacrilonitrilo, crotonato de nitrilo, cinamato de nitrilo, itaconato de dinitrilo, maleato de dinitrilo, fumarato de dinitrilo, etc. Entre estos, el acrilonitrilo es el más adecuado. Estos monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados pueden usarse como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados. La relación de contenido de las unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente insaturado en el caucho de nitrilo líquido es, respecto de las unidades monoméricas totales, preferentemente de 10 a 60% en peso, más preferentemente de 15 a 50% en peso.

15 Como monómero de dieno conjugado, pueden mencionarse, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, cloropreno, 2,3-diclorobutadieno, 1,3-ciclopentadieno, etc. Entre estos, 1,3-butadieno es el más adecuado. Estos monómeros de dieno conjugado pueden usarse como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados. La relación de contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado en el caucho de nitrilo líquido es, respecto de las unidades monoméricas totales, preferentemente de 40 a 90% en peso, más preferentemente de 50 a 85% en peso.

20 Como otro monómero copolimerizable, pueden mencionarse, ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido cinámico; ácidos carboxílicos polivalentes etilénicamente insaturados y sus anhídridos tales como ácido maleico, ácido maleico anhídrido, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido itacónico anhídrido, ácido citracónico y ácido mesacónico; monoalquil ésteres de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de etilo y acrilato de amilo; ésteres alquílicos completos de ácidos carboxílicos polivalentes etilénicamente insaturados tales como maleato de dietilo, itaconato de dimetilo y maleato de dimetilo; ésteres alquílicos parciales de ácidos carboxílicos polivalentes etilénicamente insaturados tales como maleato de monoetilo, itaconato de monometilo y maleato de monometilo; monoamidas de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilamida, metacrilamida, amidacronato y amidacinamato; monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, p-t-butilestireno, o-metoxiestireno, o-cloroestireno, m-cloroestireno, p-cloroestireno, 1,1-difeniletieno, N,N-dimetil-p-aminoestireno y vinilpiridina; cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, acetato de alilo, etc. La relación de contenido de las unidades de los otros monómeros copolimerizables es preferentemente de 20% en peso o menos, más preferentemente de 15% en peso o menos.

35 Por lo tanto, el caucho de nitrilo líquido que se usa en la presente invención es preferentemente un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno que se obtiene copolimerizando acrilonitrilo como el monómero de nitrilo etilénicamente insaturado y 1,3-butadieno como el monómero de dieno conjugado.

Un procedimiento de producción del caucho de nitrilo líquido no está particularmente limitado. La polimerización en emulsión conocida, etc. puede usarse para la producción. Obsérvese que, después de la polimerización, también se puede añadir hidrógeno a las partes de enlace carbono-carbono insaturado del caucho de nitrilo líquido.

40 <Procedimiento de producción de la composición de caucho>

45 El procedimiento de producción de una composición de caucho de la presente invención se caracteriza por comprender la etapa de hacer que el caucho de poliéter mencionado anteriormente se disuelva en un disolvente a una concentración de 0,1 a 30% en peso y mezclarlo en la solución con el anteriormente mencionado caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado (caucho de nitrilo líquido). Es decir, el procedimiento de producción de una composición de caucho de la presente invención se caracteriza por mezclar un caucho de poliéter y un caucho de nitrilo líquido, disolviendo el caucho de poliéter en un disolvente a una concentración de 0,1 a 30% en peso y mezclando el caucho de poliéter y el caucho de nitrilo líquido en una solución en el estado de la solución.

50 De acuerdo con la presente invención, al hacer que el caucho de poliéter se disuelva en un disolvente a una concentración de 0,1 a 30% en peso y mezclar el caucho de poliéter y el caucho de nitrilo líquido en una solución, la composición de caucho obtenida puede ser una composición que proporciona un caucho reticulado que tiene un bajo valor de resistividad volumétrica, que es de baja dureza, y que mantiene baja la contaminación del fotoconductor cuando se usa como elemento conductor.

55 El disolvente que hace que el caucho de poliéter se disuelva no está particularmente limitado siempre que sea un disolvente que pueda disolver un caucho de poliéter y un caucho de nitrilo líquido. Se pueden mencionar hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; 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; disolventes polares apróticos tales como acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido; etc. Estos disolventes se

pueden usar como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados.

En el momento de hacer que el caucho de poliéter se disuelva en un disolvente, la concentración del caucho de poliéter en la solución de caucho de poliéter es de 0,1 a 30% en peso, preferentemente de 1 a 30% en peso, más preferentemente de 5 a 30% en peso. Si la concentración del caucho de poliéter es demasiado baja, la productividad puede volverse inferior, mientras que si la concentración del caucho de poliéter es demasiado alta, cuando se utiliza el caucho reticulado obtenido como rodillo conductor de un dispositivo fotográfico electrónico, es probable que la contaminación del fotoconductor se vuelva notable.

Obsérvese que, en el procedimiento de producción de una composición de caucho de la presente invención, las relaciones de contenido de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido en la composición de caucho no están particularmente limitadas, pero en el componente de caucho que forma la composición de caucho, la relación de contenido de caucho de poliéter es preferentemente de 60 a 99% en peso, más preferentemente de 70 a 97% en peso. Asimismo, en el componente de caucho que forma la composición de caucho, la relación de contenido del caucho de nitrilo líquido es preferentemente de 40 a 1% en peso, más preferentemente de 30 a 3% en peso. Si la relación de contenido del caucho de poliéter es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido puede verse perjudicado en su resistividad volumétrica. Por otro lado, si la relación de contenido de caucho de nitrilo líquido es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido puede llegar a tener una dureza demasiado alta.

Obsérvese que, en el procedimiento de producción de la presente invención, el procedimiento para disolver el caucho de poliéter en un disolvente en la concentración anteriormente indicada no está particularmente limitado, sino que, por ejemplo, cuando se polimeriza el caucho de poliéter por el procedimiento de polimerización en solución u otro procedimiento que utiliza un disolvente en el que se disuelve el caucho de poliéter, pueden mencionarse el procedimiento de uso en estado disuelto en el disolvente que se usó para la polimerización, el procedimiento de eliminación del disolvente que se utilizó para la polimerización mediante la extracción de vapor explicada más adelante u otro procedimiento, obteniendo caucho con forma de miga o en forma sólida, y su posterior disolución en el mismo disolvente o en otro disolvente, etc. Obsérvese que, en el procedimiento de uso en estado disuelto en el disolvente que se usó para la polimerización, la concentración de la solución de caucho de poliéter puede ajustarse adecuadamente para acomodarse al anterior rango de concentración. Asimismo, cuando se polimeriza el caucho de poliéter mediante el procedimiento de polimerización en suspensión en disolvente u otro procedimiento que utiliza un disolvente en el que el caucho de poliéter es insoluble, es necesario eliminar el disolvente que se usó para la polimerización por decantación u otro procedimiento, y luego disolver el caucho de poliéter en otro disolvente en el cual se disuelva.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el procedimiento para mezclar el caucho de poliéter y el caucho de nitrilo líquido no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, se pueden mencionar (1) el procedimiento de hacer que el caucho de poliéter se disuelva en la concentración anteriormente indicada en un disolvente, colocando la solución de caucho de poliéter en un recipiente de agitación para agitación, y añadiendo caucho de nitrilo líquido al recipiente de agitación mientras se agita, (2) el procedimiento de colocar el caucho de nitrilo líquido en un recipiente de agitación para agitación y agregar la solución de caucho de poliéter a ese recipiente de agitación mientras se agita, además, (3) el procedimiento de colocar la solución de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido en un recipiente de agitación y agitar éstos, etc. Obsérvese que, en este momento, el caucho de nitrilo líquido puede usarse en estado preparado para disolverse en un disolvente o puede usarse como tal sin disolverse en un disolvente.

Cuando el caucho de nitrilo líquido se usa en un estado disuelto en un disolvente, la cantidad de disolvente no está limitada, pero el caucho de nitrilo líquido puede usarse en una cantidad tal que la concentración de contenido sólido en la solución que contiene el caucho de poliéter y el caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado sea preferentemente de 1 a 35% en peso, y más preferentemente de 5 a 30% en peso. Si esta concentración es demasiado baja, la productividad puede volverse inferior, mientras que si esta concentración es demasiado alta, cuando se usa el caucho reticulado obtenido como rodillo conductor de un dispositivo fotográfico electrónico, la contaminación del fotoconductor puede hacerse notable. La temperatura en el momento de la mezcla no está particularmente limitada, pero habitualmente es de 0 a 90 °C, preferentemente de 15 a 85 °C, mientras que el tiempo de mezclado es normalmente de 5 a 600 minutos, preferentemente de 10 a 300 minutos.

Asimismo, el procedimiento de producción de la presente invención preferentemente comprende además una etapa de eliminación del disolvente de la solución que contiene el caucho de poliéter y el caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado, para obtener así una composición de caucho en forma sólida.

Por tanto, se prefiere preparar una composición de caucho en forma sólida adecuada para la reticulación mediante la eliminación del disolvente de la solución que contiene el caucho de poliéter y el caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado (un proceso de eliminación del disolvente y similares que se usaron para mezclar, a través de coagulación y secado). Por ejemplo, cuando dicha eliminación del disolvente se realiza mediante coagulación y secado, como procedimiento de coagulación y secado es posible usar un procedimiento que se lleve habitualmente a cabo en el campo del caucho, pero, por ejemplo, como procedimiento de coagulación, se pueden usar los procedimientos ordinarios de extracción de vapor o precipitación que usa un disolvente pobre, etc. También, como procedimiento de secado, puede mencionarse el procedimiento que utiliza un

escurridor por compresión tal como rodillos, un deshidratador del tipo Banbury y un deshidratador del tipo extrusor de tornillo; secadora tal como secadora del tipo amasadora, secadora de expansión, secadora de aire caliente y secadora a presión reducida; etc.

La composición de caucho de la presente invención se obtiene mediante el anterior procedimiento de producción.

5 La composición de caucho de la presente invención preferentemente también incluye un agente de reticulación. El agente de reticulación no está particularmente limitado siempre que pueda reticular el componente de caucho mencionado anteriormente, pero desde el punto de vista de hacer posible la reticulación conjunta de un caucho de poliéter y un caucho de nitrilo líquido, son preferibles el azufre tal como azufre en polvo, azufre precipitado, azufre coloidal, azufre insoluble y azufre de alta dispersión; los 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-azepina-2), polisulfuro que contiene fósforo y polisulfuro polimérico. Estos agentes de reticulación pueden usarse como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados. Como relación de formulación del agente de reticulación, con respecto a 100 partes en peso del componente de caucho mencionado anteriormente es preferible de 0,1 a 10 partes en peso, más preferible de 0,2 a 7 partes en peso, y todavía más preferible de 0,3 a 15 partes en peso. Si la cantidad de formulación del agente de reticulación es demasiado pequeña, la velocidad de reticulación se vuelve lenta, el caucho reticulado obtenido disminuye en productividad y, al pulir el caucho reticulado para su uso, la pulimentabilidad es propensa a disminuir. Por otro lado, si la cantidad de formulación es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido puede aumentar su dureza y el agente de reticulación puede eflorescer.

20 Cuando se usa como agente de reticulación, azufre o un compuesto que contiene azufre, se utilizan preferentemente de manera conjunta un coadyuvante de aceleración de reticulación y un acelerador de reticulación. Como coadyuvante de aceleración de reticulación, por ejemplo, pueden mencionarse, óxido de zinc y ácido esteárico, etc. Como acelerador de reticulación, pueden usarse, por ejemplo, un compuesto a base de guanidina; compuesto a base de aldehído-amina; compuesto a base de aldehído-amoniaco; compuesto a base de tiazol; compuesto a base de sulfenamida; compuesto a base de tiourea; compuesto a base de tiuram; compuesto a base de sal de ácido ditiocarbámico; etc. El coadyuvante de aceleración de reticulación y el acelerador de reticulación se pueden usar cada uno como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados. Las cantidades de uso del coadyuvante de aceleración de reticulación y del acelerador de reticulación son para cada uno, con respecto a 100 partes en peso del componente de caucho mencionado anteriormente, preferentemente de 0,01 a 15 partes en peso, y más preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso. Si las cantidades de uso del coadyuvante de aceleración de reticulación y del acelerador de reticulación son demasiado grandes, es probable que la velocidad de reticulación sea demasiado rápida y que pueda darse el eflorescimiento superficial del caucho reticulado obtenido. Por otro lado, si es demasiado pequeña, es probable que la velocidad de reticulación sea lenta y la productividad disminuya o que la reticulación no sea lo suficientemente continua y que el caucho reticulado obtenido se vuelva inferior en cuanto a sus propiedades mecánicas.

35 Además, la composición de caucho de la presente invención puede contener, aparte de los componentes mencionados anteriormente, otros aditivos conocidos que habitualmente se mezclan en el caucho. Tales aditivos no están particularmente limitados, pero, por ejemplo, cargas tales como negro de humo; aceptor de ácido; agente de refuerzo; antioxidante; agente absorbente de UV; estabilizador de luz; agente de pegajosidad; surfactante; material que imparte conductividad; sustancia electrolítica; agente colorante (tinte o pigmento); retardante de llama; agente antiestático; etc. pueden ser mencionados.

40 Asimismo, la composición de caucho de la presente invención también puede contener, en un rango que no perjudique los efectos ventajosos de la presente invención, según se desee, otro caucho diferente a los anteriores caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido. Como tal otro caucho, pueden mencionarse, por ejemplo, caucho sólido de acrilonitrilo-butadieno; caucho natural; caucho de butadieno; caucho de isopreno; caucho de estireno-butadieno; caucho de etileno-propileno; caucho de etileno-propileno-dieno; caucho de poliuretano; caucho acrílico; caucho fluorado; caucho de silicona; etc. Obsérvese que, entre los anteriores otros cauchos, el caucho sólido de acrilonitrilo-butadieno, a diferencia del caucho de nitrilo líquido mencionado anteriormente, es un caucho de acrilonitrilo-butadieno que se encuentra en estado sólido a temperatura normal (no tiene fluidez a temperatura normal). Cuando se mezclan estos otros cauchos, se pueden usar como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados. Como cantidad, en el componente de caucho que forma la composición de caucho, es preferible un 39% en peso o menos, más preferible un 27% en peso o menos.

55 Obsérvese que, cuando se mezclan un agente de reticulación u otro aditivo u otro caucho, estos pueden añadirse a la composición de caucho antes de tratarlo para eliminar el disolvente, etc., pero desde el punto de vista de la dispersabilidad, el procedimiento de añadirlos a la composición de caucho sólido después de eliminar el disolvente, etc. y amasarlos con el mismo es preferible. Por ejemplo, es posible amasar los aditivos distintos del agente de reticulación y el acelerador de reticulación con el componente de caucho, luego mezclar el agente de reticulación y el acelerador de reticulación con la mezcla para obtener una composición de caucho. En el momento de la formulación y amasado, por ejemplo, una amasadora, una mezcladora tipo Bambury, un rodillo abierto, un rodillo de calandra, un extrusor o cualquier otra máquina de amasado y moldeado se pueden usar solos o combinados para amasar y moldear. Como temperatura de amasado de los aditivos distintos del agente de reticulación y el acelerador de reticulación con el componente de caucho, es preferible de 20 a 200 °C, y más preferible de 20 a 150 °C, como

tiempo de amasado, de 30 segundos a 30 minutos es preferible, y como temperatura de amasado de la mezcla y el agente de reticulación y el acelerador de reticulación, es preferible 100 °C o menos, y más preferible de 0 a 80 °C.

<Caucho reticulado>

5 El caucho reticulado de la presente invención se obtiene por reticulación de la anteriormente mencionada composición de caucho de la presente invención, preferentemente se obtiene por reticulación de la composición de caucho que incluye un agente de reticulación.

10 El procedimiento de reticulación de la composición de caucho de la presente invención para obtener el caucho reticulado no está particularmente limitado, pero la reticulación se puede realizar simultáneamente al moldeo o la reticulación puede realizarse después del moldeo. Como temperatura en el momento del moldeo, es preferible de 20 a 200 °C, y más preferible de 40 a 180 °C. Como temperatura de calentamiento en el momento de la reticulación, es preferible de 130 a 200 °C, y más preferible de 140 a 200 °C. Si la temperatura en el momento de la reticulación es demasiado baja, es probable que sea necesario un tiempo de reticulación prolongado o que el caucho reticulado obtenido se vea perjudicado en densidad de reticulación. Por otro lado, si la temperatura en el momento de la reticulación es demasiado alta, es probable que se produzca un moldeo deficiente. El tiempo de reticulación varía  
15 dependiendo del procedimiento de reticulación, de la temperatura de reticulación, de la forma, etc., pero es preferible un rango de 1 minuto o más y 5 horas o menos desde el punto de vista de la densidad de reticulación y la eficiencia de producción. Como procedimiento de calentamiento, el calentamiento por prensa, el calentamiento en horno, el calentamiento por vapor, el calentamiento por aire caliente, el calentamiento por microondas u otro procedimiento pueden seleccionarse como adecuados.

20 Además, dependiendo de la forma, del tamaño, etc. del caucho reticulado, incluso aunque la superficie esté reticulada, a veces el interior no está suficientemente reticulado. En tal caso, se puede llevar a cabo una reticulación secundaria mediante calentamiento adicional. En el momento de la reticulación secundaria, como temperatura de calentamiento, es preferible de 100 a 220 °C, más preferible de 130 a 210 °C. Como tiempo de calentamiento, es preferible de 30 minutos a 5 horas.

25 El caucho reticulado de la presente invención tiene un valor de resistividad volumétrica en un entorno de medición con una temperatura de 23 °C y una humedad del 50%, cuando el voltaje aplicado es de 250 V, de un valor después de 30 segundos desde el inicio de la aplicación de voltaje de generalmente  $1 \times 10^{5.0}$  a  $1 \times 10^{8.5} \Omega \cdot \text{cm}$ , preferentemente de  $1 \times 10^{5.2}$  a  $1 \times 10^{8.0} \Omega \cdot \text{cm}$ , más preferentemente de  $1 \times 10^{5.5}$  a  $1 \times 10^{7.5} \Omega \cdot \text{cm}$ . Si el caucho reticulado tiene un valor de resistividad volumétrica que es demasiado alto, para que pase la misma corriente, se deberá aplicar un voltaje más alto y el consumo de potencia aumentará, por lo que no es adecuado para un elemento conductor. Por otro lado, si  
30 es demasiado baja, la corriente terminará fluyendo en una dirección indeseada distinta de la dirección de aplicación del voltaje y la función como elemento conductor es susceptible de verse perjudicada.

35 El caucho reticulado de la presente invención así obtenido se obtiene usando la anteriormente mencionada composición de caucho de la presente invención, por lo que es un caucho que tiene un bajo valor de resistividad volumétrica, que es de baja dureza, y que, cuando es utilizado como elemento conductor, mantiene baja la contaminación del fotoconductor de manera eficaz. Por esta razón, el caucho reticulado de la presente invención saca partido de tales propiedades y resulta útil como material para productos de caucho en diversas industrias, por ejemplo, se puede utilizar como rodillos conductores, cuchillas conductoras, cintas conductoras u otros elementos conductores que se usan para copiadoras, impresoras, etc.; materiales para suelas de zapatos o mangueras;  
40 materiales para cintas transportadoras o pasamanos de escaleras mecánicas u otras cintas; sellos, materiales de embalaje; etc. Entre estos, es preferible el uso como elementos conductores de los que se utilizan para copiadoras, impresoras, etc. En particular, es posible un uso adecuado para rodillos conductores. Cuando se usa el caucho reticulado de la presente invención como elemento conductor de los que se usan para una copiadora, impresora, etc., es posible evitar eficazmente el problema de que otros elementos, en particular, el fotoconductor, terminen contaminándose. Debido a esto, se puede lograr una calidad de imagen superior.

### Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe en detalle con referencia a los ejemplos y a los ejemplos comparativos. Obsérvese que, las “partes” y el “%” en los ejemplos se basan en el peso a menos que se indique en particular lo contrario.

50 Obsérvese que las pruebas y evaluaciones se realizaron de la siguiente manera:

[Viscosidad Mooney]

La viscosidad Mooney (ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) se midió de acuerdo con JIS K6300 a 100 °C.

[Valor de resistividad volumétrica]

55 El caucho reticulado en forma de lámina obtenido (longitud 15 cm, ancho 10 cm, espesor 2 mm) se usó para medir el valor de resistividad volumétrica. Específicamente, según el procedimiento del electrodo de doble anillo de JIS

K6271, en condiciones de una temperatura de 23 °C, una humedad del 50% y un voltaje de 250 V aplicado, se midió el valor después de 30 segundos desde el inicio de la aplicación del voltaje. Cuanto menor sea el valor de resistividad volumétrica, mejor será la conductividad.

[Medición de la dureza]

- 5 La dureza se midió usando el caucho reticulado en forma de lámina obtenido (longitud 15 cm, ancho 10 cm, espesor 2 mm) de acuerdo con JIS K6253 y usando un durómetro tipo A.

[Contaminación del fotoconductor]

- 10 La contaminación del fotoconductor se midió de la siguiente manera. A saber, en primer lugar, el caucho reticulado en forma de lámina obtenido (longitud 15 cm, ancho 10 cm, espesor 2 mm) se cortó a una longitud de 2 cm, ancho 2 cm, este se fijó pegado a un fotoconductor de una impresora comercialmente disponible y se almacenó en una atmósfera a una temperatura de 40°C y una humedad del 95% durante 14 días, luego se almacenó en una atmósfera a una temperatura de 23°C y una humedad del 50% durante 24 horas. Después de eso, el caucho reticulado en forma de lámina se desprendió del fotoconductor, la impresora se usó para impresión a medio tono y se verificó visualmente cualquier contaminación de la materia impresa. Los resultados fueron evaluados mediante los siguientes tres niveles de criterios.

1 punto: se produjeron defectos de imagen notables. Nivel no utilizable en la práctica.

2 puntos: la inspección cercana revela algunos defectos de imagen. Nivel utilizable en la práctica.

3 puntos: no se han observado defectos de imagen. Nivel totalmente práctico.

#### [Ejemplo de Producción 1, preparación de la solución de catalizador]

- 20 Se purgó una botella de vidrio resistente a la presión herméticamente cerrada mediante sustitución por nitrógeno, se cargaron 184,8 partes de tolueno y 55,2 partes de triisobutil aluminio, la botella de vidrio se sumergió en agua helada para enfriar, luego se rellenaron 103,1 partes de éter dietílico en la botella de vidrio y el contenido se agitó. A continuación, la botella de vidrio, mientras se continuaba enfriando con agua helada, se rellenó con 8,18 partes de ácido fosfórico y el contenido se agitó adicionalmente. En este momento, la reacción entre el triisobutil aluminio y el
- 25 ácido fosfórico provocó que la presión interna de la botella de vidrio aumentara, por lo que la presión se purgó a los tiempos adecuados. A continuación, la botella de vidrio se rellenó con 8,27 partes de sal de ácido fórmico de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7, y finalmente se realizó una reacción de envejecimiento en un baño de agua caliente a 60 °C durante 1 hora para obtener de ese modo una solución de catalizador.

#### [Ejemplo de Producción 2, producción de caucho de poliéter]

- 30 Se cargó un autoclave con 212,4 partes de epíclorhidrina, 26,2 partes de éter alilglicídico, 18,4 partes de óxido de etileno y 2053,8 partes de tolueno, el contenido se agitó bajo una atmósfera de nitrógeno mientras se aumentaba la temperatura del contenido a 70 °C, y se añadieron 10 partes de la solución de catalizador preparada anteriormente para iniciar la reacción. A continuación, inmediatamente después del comienzo de la reacción, se añadió una solución de 123,0 partes de óxido de etileno disuelto en 287,0 partes de tolueno durante 5 horas
- 35 ininterrumpidamente a la misma velocidad. Al mismo tiempo, se añadieron 7 partes de la solución de catalizador preparada anteriormente cada 30 minutos durante 5 horas. Después de eso, se añadieron 15 partes de agua al sistema de reacción y el sistema se agitó para hacer que finalizara la reacción. Asimismo, como antioxidante, se añadieron 38 partes de una solución de tolueno al 5% en peso de 4,4'-tiobis-(6-terc-butil-3-metilfenol) y el contenido se agitó. A continuación, se realizó la extracción de vapor para eliminar el tolueno, se retiró el agua sobrenadante,
- 40 luego el resultado se secó al vacío a 60 °C durante 15 horas para obtener de ese modo 361,0 partes de caucho de poliéter. El caucho de poliéter obtenido tenía una viscosidad Mooney de 45. Además, como resultado del análisis de RMN de <sup>1</sup>H, se pudo confirmar que el caucho de poliéter obtenido tenía una relación de composición de monómeros de 56% en moles de unidades monoméricas de óxido de etileno, 40% en moles de unidades monoméricas de epíclorhidrina y 4% en moles de unidades monoméricas de éter alilglicídico.

#### 45 [Ejemplo 1]

- Se cargó un recipiente de agitación equipado con paletas de agitación con 100 partes de caucho de poliéter obtenido en el Ejemplo de Producción 2 y 900 partes de acetona. El resultado se agitó a 23 °C durante 12 horas para obtener una solución de acetona al 10% en peso de caucho de poliéter. Asimismo, se cargó un recipiente de agitación diferente al anterior con 900 partes de la solución de acetona al 10% en peso de caucho de poliéter
- 50 obtenida (convertidas en 90 partes de caucho de poliéter) y 10 partes de caucho de nitrilo líquido (caucho de acrilonitrilo-butadieno (acrilonitrilo: 29,5% en peso), nombre de producto "Nipol 1312", preparado por Zeon Corporation) y la mezcla se agitó a 40 °C durante 2 horas para obtener una solución de acetona en la que el caucho de poliéter y el caucho de nitrilo líquido se disolvieron y mezclaron constituyendo una composición de caucho. A continuación, se extrajo el vapor de la solución de acetona de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido obtenida
- 55 que constituye una composición de caucho, luego se filtró la suspensión acuosa y de ese modo se obtuvo el componente de caucho. El componente de caucho obtenido se secó al vacío a 60 °C durante 15 horas para obtener 100 partes de una mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido (caucho de poliéter: caucho de nitrilo

líquido = 90:10 (proporción en peso)) que constituye una composición de caucho.

Asimismo, se cargó una mezcladora Banbury con 100 partes de la mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido obtenida anteriormente, 10 partes de negro de humo como carga (Seast SO, preparado por Tokai Carbon), 5 partes de óxido de zinc como coadyuvante de aceleración de reticulación (ZnO#1, preparado por Seido Chemical Industry) y 0,5 partes de ácido esteárico como coadyuvante de aceleración de reticulación. Estos se amasaron a 50 °C durante 5 minutos, luego la mezcla se descargó de la mezcladora Banbury. A continuación, se cargó un rodillo abierto a 50°C con esta mezcla, 0,5 partes de azufre como agente de reticulación (Sulfax PMC, preparado por Tsurumi Chemical Industry), 1 parte de disulfuro de morfolina como agente de reticulación (Vulnoc R, preparado por Ouchi Shinko Chemical Industrial), 1 parte de disulfuro de tetraetiltiuram como acelerador de reticulación (Noccelar TET, preparado por Ouchi Shinko Chemical Industrial) y 1,5 partes de disulfuro de dibenzotiazilo como acelerador de reticulación (Noccelar DM, preparado por Ouchi Shinko Chemical Industrial), la mezcla se amasó durante 10 minutos, luego se extrajo la composición de caucho. Esta composición de caucho se reticuló a 170° C durante 20 minutos mediante presión para obtener un caucho reticulado en forma de lámina con longitud de 15 cm, ancho 10 cm, espesor de 2 mm. El caucho reticulado obtenido se usó de acuerdo con el anterior procedimiento para medir y evaluar el valor de resistividad volumétrica, la dureza y la contaminación del fotoconductor. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### [Ejemplo 2]

Al preparar la mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido, excepto por hacer que la cantidad de solución de acetona al 10% en peso de caucho de poliéter sea de 800 partes (convertidas en 80 partes de caucho de poliéter) y la cantidad de caucho de nitrilo líquido de 20 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido (caucho de poliéter: caucho de nitrilo líquido = 80:20 (proporción en peso)) como una composición de caucho, luego se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho y un caucho reticulado. Asimismo, el caucho reticulado obtenido se midió y evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### [Ejemplo 3]

Se cargó un recipiente de agitación equipado con paletas de agitación con 250 partes de caucho de poliéter obtenidas en el Ejemplo de Producción 2 y 750 partes de acetona. El resultado se agitó a 23 °C durante 16 horas para obtener una solución de acetona al 25% en peso de caucho de poliéter. Asimismo, se cargó un recipiente de agitación separado diferente al anterior con 360 partes de la solución de acetona al 25% en peso de caucho de poliéter (convertidas en 90 partes de caucho de poliéter) y 10 partes de caucho de nitrilo líquido (caucho de acrilonitrilo-butadieno (acrilonitrilo:29,5% en peso), nombre de producto "Nipol 1312", preparado por Zeon Corporation), y la mezcla se agitó a 40 °C durante 2 horas para obtener una solución de acetona en la que el caucho de poliéter y el caucho de nitrilo líquido se disolvieron y mezclaron constituyendo una composición de caucho. A continuación, se extrajo el vapor de la solución de acetona de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido obtenida que constituye una composición de caucho, luego se filtró la suspensión acuosa y de ese modo se obtuvo el componente de caucho. El componente de caucho obtenido se secó al vacío a 60 °C durante 15 horas para obtener 100 partes de una mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido (caucho de poliéter: caucho de nitrilo líquido = 90:10 (proporción en peso)) que constituye una composición de caucho.

Asimismo, excepto por el uso de la mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido así obtenida, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar la composición de caucho y el caucho reticulado. El caucho reticulado obtenido se midió y evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### [Ejemplo 4]

Al preparar la composición de caucho, excepto por el cambio de la cantidad del componente de caucho constituido por la mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido de 100 partes a 80 partes y el uso de 20 partes de caucho de nitrilo sólido (caucho de acrilonitrilo-butadieno, nombre del producto "Nipol DN401LL", preparado por Zeon Corporation) como el otro componente de caucho, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener la composición de caucho y el caucho reticulado. El caucho reticulado obtenido se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### [Ejemplo Comparativo 1]

Al preparar la composición de caucho, excepto por la carga, como componente del caucho, de 90 partes de caucho de poliéter obtenidas en el Ejemplo de Producción 2 y 10 partes de caucho de nitrilo líquido directamente en una mezcladora Banbury sin mezclar en una solución de acetona, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar la composición de caucho y el caucho reticulado. El caucho reticulado obtenido se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**[Ejemplo Comparativo 2]**

- Se cargó un recipiente de agitación equipado con paletas de agitación con 400 partes de caucho de poliéter obtenidas en el Ejemplo de Producción 2 y 600 partes de acetona. El resultado se agitó a 23 ° C durante 24 horas para obtener una solución de acetona al 40% en peso de caucho de poliéter. Por otro lado, un recipiente de agitación separado diferente al anterior se cargó con 225 partes de la solución de acetona al 40% en peso de caucho de poliéter obtenida (convertidas en 90 partes de caucho de poliéter) y 10 partes de caucho de nitrilo líquido (caucho de acrilonitrilo-butadieno (acrilonitrilo: 29,5% en peso), nombre del producto "Nipol 1312", preparado por Zeon Corporation) y la mezcla se agitó a 40 °C durante 2 horas para obtener una solución de acetona en la que el caucho de poliéter y el caucho de nitrilo líquido se disolvieron y mezclaron constituyendo una composición de caucho. A continuación, se extrajo el vapor de la solución de acetona de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido obtenida que constituye una composición de caucho, luego se filtró la suspensión acuosa y de ese modo se obtuvo el componente de caucho. El componente de caucho obtenido se secó al vacío a 60 °C durante 15 horas para obtener 100 partes de una mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido (caucho de poliéter: caucho de nitrilo líquido = 90:10 (proporción en peso)) que constituye una composición de caucho.
- Asimismo, excepto por el uso de la mezcla de caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido así obtenida, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar la composición de caucho y el caucho reticulado. El caucho reticulado obtenido se midió y evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**[Ejemplo Comparativo 3]**

- Al preparar la composición de caucho, excepto por la carga, como componente de caucho, de 70 partes de caucho de poliéter obtenidas en el Ejemplo de Producción 2 y 10 partes de caucho de nitrilo líquido directamente en una mezcladora Banbury sin mezclar en una solución de acetona y el uso de 20 partes de caucho de nitrilo sólido (caucho de acrilonitrilo-butadieno, nombre de producto "Nipol DN401LL", preparado por Nippon Zeon) como el otro componente del caucho, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar la composición de caucho y el caucho reticulado. El caucho reticulado obtenido se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplos						Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	1	2	3		
Condiciones de mezcla de caucho de poliéster y caucho de nitrilo líquido									
Formulación	90	80	90	90	-	90	-	-	-
Caucho de poliéster (partes)									
Caucho de nitrilo líquido (partes)	10	20	10	10	-	10	-	10	-
Procedimiento de mezcla	Mezcla de solución	Mezcla de solución	Mezcla sólida						
Concentración de caucho de poliéster en solución de acetona (%)	10	10	25	10	-	10	-	40	-
Evaluación									
Caucho de poliéster (partes)	90	80	90	72	90	90	90	90	70
Caucho de nitrilo líquido (partes)	10	20	10	8	10	10	10	10	10
Caucho de nitrilo sólido (partes)	-	-	-	20	-	-	-	-	20
Negro de humo (partes)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Óxido de zinc (partes)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico (partes)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Azufre (partes)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Disulfuro de morfina (partes)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Disulfuro de tetraetiluram (partes)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Disulfuro de dibenzotiazilo (partes)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Valor de resistividad volumétrica	7,1	7,3	7,1	7,2	7,2	7,2	7,2	7,4	7,3
Dureza (Duro A)	39	33	39	42	40	42	40	35	43
Contaminación del fotoconductor	3	2	3	3	1	3	1	1	1

## ES 2 656 300 T3

Obsérvese que, en la Tabla 1, los resultados de medición del valor de resistividad volumétrica se muestran mediante el log del valor de resistividad volumétrica (es decir,  $\log_{10}$  (valor de resistividad volumétrica)).

- 5 Según se muestra en la Tabla 1, al mezclar caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido, el caucho de poliéter se disolvió a una concentración de 0,1 a 30% en peso de acetona y al mezclar estos en la solución, el caucho reticulado obtenido en cada caso era un caucho que tenía un bajo valor de resistividad volumétrica, que era de baja dureza y que evitaba de manera eficaz la contaminación del fotoconductor (Ejemplos 1 a 4).

Por otra parte, cuando se mezcló el caucho de poliéter y el caucho de nitrilo líquido en estado sólido, el caucho reticulado obtenido terminó contaminando el fotoconductor, no siendo deseable como elemento conductor para uso en una copiadora o impresora, etc. (Ejemplo comparativo 1 y Ejemplo comparativo 3).

- 10 Asimismo, cuando se mezcló caucho de poliéter y caucho de nitrilo líquido en una solución, al mezclar el caucho de poliéter en estado disuelto en acetona a una concentración del 40% en peso, el caucho reticulado obtenido terminó contaminando el fotoconductor, no siendo deseable como elemento conductor para uso en una copiadora o impresora, etc. (Ejemplo Comparativo 2).

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de producción de una composición de caucho que comprende una etapa de mezclar en una solución un caucho de poliéter que está disuelto en un disolvente a una concentración de 0,1 a 30% en peso y un caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado.
- 5 2. El procedimiento de producción de una composición de caucho según la reivindicación 1, en el que, en un componente de caucho que forma la composición de caucho, la relación de dicho caucho de poliéter es de 60 a 99% en peso y la relación de dicho caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado es de 40 a 1% en peso.
- 10 3. El procedimiento de producción de una composición de caucho según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho caucho de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado líquido es un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno.
4. El procedimiento de producción de una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho caucho de poliéter contiene unidades monoméricas de óxido de etileno en una cantidad de 40 a 80% en moles.
- 15 5. El procedimiento de producción de una composición de caucho según la reivindicación 4, en el que dicho caucho de poliéter contiene de 40 a 80% en moles de unidades monoméricas de óxido de etileno, de 1 a 15% en moles de unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen grupos vinilo y de 5 a 59% en moles de unidades monoméricas de oxirano reticulables que tienen átomos de halógeno.
- 20 6. Un procedimiento de producción de una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además una etapa de eliminar el disolvente de la solución que contiene dicho caucho de poliéter y dicho caucho líquido de copolímero de dieno conjugado con nitrilo etilénicamente insaturado, para obtener de ese modo una composición de caucho en forma sólida.
7. Un procedimiento de producción de un caucho reticulado que comprende una etapa de reticulación de la composición de caucho obtenida mediante el procedimiento de producción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 25 8. Un procedimiento de producción de un elemento conductor obtenido usando el caucho reticulado obtenido mediante el procedimiento de producción según la reivindicación 7.