

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 782 189**

51 Int. Cl.:

C08L 11/00	(2006.01)	C08L 23/04	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)	C08J 3/22	(2006.01)
C08K 3/06	(2006.01)	C08L 9/00	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01)	C08L 7/00	(2006.01)
C08K 5/09	(2006.01)	C08L 23/16	(2006.01)
C08K 5/10	(2006.01)		
C08K 5/13	(2006.01)		
C08K 5/18	(2006.01)		
C08K 5/3445	(2006.01)		
C08K 5/524	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2016 PCT/JP2016/083745**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2017 WO17086282**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2016 E 16866284 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3378893**

54 Título: **Modificador de la composición a base de caucho y vulcanizado y producto moldeado de composición de caucho que contiene el modificador de la composición a base de caucho**

30 Prioridad:

16.11.2015 JP 2015223608

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.09.2020

73 Titular/es:

**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**KOBAYASHI NAOKI y
ABE YASUSHI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 782 189 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

Modificador de la composición a base de caucho y vulcanizado y producto moldeado de composición de caucho que contiene el modificador de la composición a base de caucho

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un modificador de la composición a base de caucho y a un vulcanizado y a un producto moldeado de una composición de caucho que contiene el modificador de la composición a base de caucho.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los cauchos de cloropreno, que son superiores en cuanto a propiedades mecánicas y resistencia a la llama, se han usado ampliamente como material para productos industriales de caucho. Recientemente, las propiedades demandadas de productos industriales de caucho se están intensificando significativamente y, además de las propiedades mecánicas y resistencia a la llama descritas anteriormente, también se demanda una alta resistencia al calor y al ozono para estos productos.

- 15 Por otro lado, los cauchos de cloropreno tienen un inconveniente en que son más bajos en cuanto a resistencia al calor y resistencia al ozono, en comparación con materiales de caucho de cadena principal saturada a base de polimetileno, ya que contienen dobles enlaces en la cadena principal polimérica incluso después de la vulcanización. Por ese motivo, diversos estudios se han llevado a cabo para eliminar el inconveniente en cuanto a resistencia al calor y resistencia al ozono (véanse los documentos de patentes 1 a 7). Por ejemplo, en el caso de las composiciones de caucho de cloropreno descritas en los documentos de patentes 1 a 3, se pretendió mejorar la resistencia al calor y la resistencia al ozono usando un polímero a base de cloropreno hidrogenado que se preparó mediante hidrogenación de un polímero a base de cloropreno.
- 20

- 25 Alternativamente, en el caso de las composiciones de caucho descritas en los documentos de patentes 4 a 6, se pretendió mejorar la resistencia al calor del vulcanizado combinando un caucho de cloropreno con un negro de carbono que tiene una altura de altura promedio de capa de apilamiento en la dirección del eje C del plano de la capa en su red cristalina, LC, de 2 nm o más, polvo de zinc, y adicionalmente un plastificante particular en combinación con el mismo. Por otro lado, en el caso de la composición de caucho descrita en el documento de patente 7, se pretendió mejorar la resistencia al calor del vulcanizado combinando un caucho de cloropreno con un componente de elastómero extraño y adicionalmente un polvo de zinc particular y óxido de magnesio en cantidades particulares.

Lista de citas

30 Documentos de patentes

[Documento de patente 1] JP-A n.º 2001-343091

[Documento de patente 2] JP-A n.º 2001-343072

[Documento de patente 3] JP-A n.º 2001-343049

[Documento de patente 4] JP-A n.º H11-323020

- 35 [Documento de patente 5] JP-A n.º 2001-131341

[Documento de patente 6] JP-A n.º 2005-60581

[Documento de patente 7] patente japonesa n.º 5412010

Sumario de la invención

Problema técnico

- 40 Sin embargo, las composiciones de caucho convencionales descritas en los documentos de patentes 1 a 7 anteriormente, a las que se introduce una estructura de caucho de cloropreno especial, son menos flexibles en cuanto al uso o no pueden dar una tecnología que mejore la resistencia al calor y la resistencia al ozono de materiales de caucho de cloropreno, simultáneamente. Mientras tanto, se desea evitar dispersión de aditivos pulverulentos desde el punto de vista del ambiente laboral y, por tanto, existe la necesidad de aplicación de modificador de tipo mezcla madre.
- 45

Por consiguiente, el objeto principal de la presente invención es proporcionar un modificador de la composición a base de caucho que proporciona un vulcanizado superior en cuanto a resistencia al calor y resistencia al ozono, y un vulcanizado y un producto moldeado de una composición de caucho que contiene el modificador de la composición a base de caucho.

Solución al problema

El modificador de la composición a base de caucho según la presente invención comprende 100 partes en masa de un componente de caucho mixto que contiene un caucho de cloropreno y al menos un copolímero seleccionado de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, de 10 a 60 partes en masa de óxido de magnesio, de 3 a 30 partes en masa de un ablandador y de 30 a 120 partes en masa de negro de acetileno, en el que: el componente de caucho mixto tiene una viscosidad de Mooney, tal como se determina mediante el método especificado en la norma JIS K6300, de 60 a 180 a 100°C; el óxido de magnesio tiene un área de superficie específica BET, tal como se determina mediante el método de un punto especificado en la norma JIS Z8830, de 20 a 150 m²/g; el ablandador contiene un plastificante a base de éster de ácido graso y un ácido graso insaturado que tiene un número de carbono de 10 a 24 y que contiene un enlace éster, un grupo hidroxilo, o ambos en parte de la estructura; y el negro de acetileno tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N₂SA), tal como se determina mediante el método especificado en la norma JIS K6217-2, de 50 a 160 m²/g.

El caucho de cloropreno anterior puede ser un caucho de cloropreno modificado con mercaptano o un caucho de cloropreno modificado con xantógeno.

Mientras tanto, el modificador de la composición a base de caucho puede contener al menos un inhibidor del envejecimiento seleccionado de inhibidores del envejecimiento a base de amina aromática, inhibidores del envejecimiento a base de fenol impedido e inhibidores del envejecimiento a base de ácido fosforoso en una cantidad total de 10 a 80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.

Además, el modificador de la composición a base de caucho puede contener un inhibidor del envejecimiento a base de imidazol en una cantidad de 5 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.

Además, el modificador de la composición a base de caucho también puede contener óxido de magnesio, un ablandador, negro de acetileno y un inhibidor del envejecimiento en una cantidad total de 100 a 300 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.

El vulcanizado según la presente invención es un vulcanizado preparado combinando el modificador de la composición a base de caucho descrito anteriormente con una composición de caucho que contiene uno cualquiera o más de cauchos de cloropreno, cauchos naturales y cauchos de butadieno y moldeando y vulcanizando la combinación.

Además, el producto moldeado según la presente invención es un producto moldeado que comprende el vulcanizado descrito anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

El modificador de la composición a base de caucho según la presente invención, que contiene un componente de caucho mixto particular, un óxido de magnesio particular, un ablandador particular y negro de acetileno en cantidades particulares, proporciona un vulcanizado de una composición de caucho que contiene el modificador de la composición a base de caucho significativamente mejorado en cuanto a resistencia al calor y resistencia al ozono.

Descripción de las realizaciones

A continuación en el presente documento, las realizaciones de la presente invención se describirán en detalle. Debe entenderse que la presente invención no se limitará a las realizaciones descritas a continuación.

(Primera realización)

En primer lugar, un modificador de la composición a base de caucho según la primera realización de la presente invención se describirá en detalle. El modificador de la composición a base de caucho según la presente realización es un caucho mixto que contiene un caucho de cloropreno y al menos un copolímero seleccionado de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado como componentes de caucho y adicionalmente que contiene un óxido de magnesio particular, un ablandador particular y negro de acetileno. El modificador de la composición a base de caucho según la presente realización puede contener un inhibidor del envejecimiento, negro de carbono, un ablandador, una carga, y similares además de los componentes descritos anteriormente.

[Caucho de cloropreno]

El caucho de cloropreno que constituye el componente de caucho mixto se produce polimerizando monómeros brutos que contienen cloropreno como componente principal y, según sea necesario, limpiando y secando el polímero resultante y puede contener emulsionantes, dispersantes, catalizadores, activadores de catalizador, agentes de transferencia de cadena, inhibidores de la polimerización, y similares que se añaden durante la polimerización además del producto de reacción de polimerización, homopolímero de cloropreno o copolímero de

cloropreno con otros monómeros.

Los ejemplos de los monómeros que pueden copolimerizarse con cloropreno incluyen ésteres metacrílicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y metacrilato de 2-etilhexilo; ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos de hidroxilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroximetilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; y 2,3-dicloro-1,3-butadieno, 1-cloro-1,3-butadieno, butadieno, isopreno, etileno, estireno, acrilonitrilo, y similares.

El monómero que va a polimerizarse con cloropreno no se limita a una clase de monómero y, por ejemplo, pueden copolimerizarse tres o más monómeros incluyendo cloropreno. La estructura polimérica del polímero de cloropreno tampoco está limitada particularmente.

- 10 Los cauchos de cloropreno se agrupan a grandes rasgos en cauchos de cloropreno modificados con azufre y cauchos de cloropreno no modificados con azufre y los cauchos de cloropreno no modificados con azufre se agrupan adicionalmente en cauchos de cloropreno modificados con mercaptano y cauchos de cloropreno modificados con xantógeno según el tipo del modificador del peso molecular usado. Cauchos de cloropreno modificados con azufre son aquellos preparados, dado que los monómeros brutos que incluyen cloropreno como componente principal y azufre se copolimerizan y el copolímero obtenido se plastifica con disulfuro de tiuram y, por tanto, se ajusta a una viscosidad de Mooney particular.

- 15 Alternativamente, los cauchos de cloropreno modificados con mercaptano son aquellos preparados, dado que alquilmercaptano tal como n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano o octilmercaptano se usa como modificador del peso molecular. Aun alternativamente, los cauchos de cloropreno modificados con xantógeno son aquellos preparados, dado que un compuesto de alquil xantógeno se usa como modificador del peso molecular. El caucho de cloropreno combinado con la composición de caucho de la presente realización puede ser uno cualquiera de los diversos cauchos de cloropreno descritos anteriormente, pero un caucho de cloropreno no modificado con azufre tal como un caucho de cloropreno modificado con mercaptano o un caucho de cloropreno modificado con xantógeno es particularmente favorable.

- 25 Además, los cauchos de cloropreno pueden agruparse, por ejemplo, en cauchos de cloropreno de tasa de cristalización baja, cauchos de cloropreno de tasa de cristalización media y cauchos de cloropreno de tasa de cristalización alta según sus tasas de cristalización. Puede usarse uno cualquiera de los cauchos de cloropreno descritos anteriormente, tal como se selecciona adecuadamente, por ejemplo, según sus aplicaciones, en la composición de caucho de la presente realización.

- 30 El método para producir el caucho de cloropreno no está particularmente limitado y se produce, por ejemplo, polimerizando los monómeros brutos en presencia de un emulsionante, un iniciador de la polimerización, un modificador del peso molecular, y similares mediante un método de polimerización en emulsión usado comúnmente. El emulsionante usado puede ser entonces uno cualquiera de los emulsionantes usados generalmente en la polimerización en emulsión de cloropreno, tal como una sal de metal alcalino de un ácido alifático saturado o insaturado que tiene un número de carbono de 6 a 22, una sal de metal alcalino de ácido rosina o ácido rosina desproporcionado o una sal de metal alcalino de un condensado de formalina de ácido β -naftalenosulfónico.

El iniciador de la polimerización usado puede ser uno cualquiera de iniciadores de la polimerización conocidos usados generalmente en la polimerización en emulsión de cloropreno, tal como persulfato de potasio, persulfato de amonio, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de terc-butilo.

- 40 La temperatura de polimerización durante la polimerización en emulsión no está particularmente limitada, pero es preferiblemente de 0 a 50°C, más preferiblemente de 20 a 50°C, desde los puntos de vista de la productividad y estabilidad de la polimerización. La tasa de conversión de monómero final tampoco está particularmente limitada, sino que está preferiblemente en el intervalo del 60 al 90% desde el punto de vista de la productividad.

- 45 Se añade un inhibidor de la polimerización a la disolución de polimerización en una pequeña cantidad para terminación de la reacción de polimerización cuando la tasa de conversión final se eleva a un intervalo particular y el inhibidor de la polimerización usado puede ser entonces uno cualquiera de los inhibidores de la polimerización comúnmente usados, tal como 4-terc-butilcatecol, 2,2-metilenobis-4-metil-6-terc-butilfenol y tiodifenilamina. Después de la reacción de polimerización, el polímero preparado puede aislarse mediante un método común, por ejemplo, mediante coagulación por congelación, lavado con agua y secado con aire caliente, después se retiran los monómeros sin reaccionar, por ejemplo, mediante método de separación por calor y se ajusta el pH del látex.

[Copolímero de etileno/ α -olefina y copolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado]

- 55 El modificador de la composición a base de caucho según la presente realización contiene al menos un copolímero seleccionado de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado. De este modo, la resistencia al calor y la resistencia al ozono del modificador de la composición a base de caucho pueden mejorarse adicionalmente. Estos copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

La α -olefina en el copolímero de etileno/ α -olefina o el copolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado no está particularmente limitada, pero es preferible una α -olefina que tenga un número de carbono de 3 a 20 desde el punto de vista de la procesabilidad. Los ejemplos de la α -olefina que tiene un número de carbono de 3 a 20 incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, y similares.

- 5 Entre estas α -olefinas, son preferibles propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y es particularmente preferible propileno desde el punto de vista del equilibrio entre procesabilidad y propiedades físicas tales como resistencia al calor. La α -olefina que constituye el copolímero de etileno/ α -olefina o el copolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado no está particularmente limitada a una única olefina y puede ser un copolímero de dos o más α -olefinas.

10 Los ejemplos de los polienos no conjugados que constituyen el copolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado incluyen polienos cíclicos tales como 5-etiliden-2-norborneno, dicitropentadieno, 5-propiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 2,5-norbornadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,4-ciclooctadieno y 1,5-ciclooctadieno; polienos lineales que contienen enlaces insaturados internos que tienen un número de carbono de 6 a 15 tales como 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,5-heptadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 6-metil-1,6-octadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 5,7-dimetil-1,6-octadieno, 7-metil-1,7-nonadieno, 8-metil-1,7-nonadieno, 8-metil-1,8-decadieno, 9-metil-1,8-decadieno, 4-etiliden-1,6-octadieno, 7-metil-4-etiliden-1,6-octadieno, 7-metil-4-etiliden-1,6-nonadieno, 7-etil-4-etiliden-1,6-nonadieno, 6,7-dimetil-4-etiliden-1,6-octadieno y 6,7-dimetil-4-etiliden-1,6-nonadieno; y α,ω -dienos tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno y 1,13-tetradecadieno.

20 Entre estos polienos no conjugados, 5-etiliden-2-norborneno, dicitropentadieno, 5-vinil-2-norborneno, 7-metil-1,6-octadieno y 5-metil-1,4-hexadieno son preferibles y 5-etiliden-2-norborneno es particularmente preferible desde el punto de vista de la eficiencia de reticulación. El polieno no conjugado que constituye el copolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado copolímero no está particularmente limitado a un único polieno y puede ser un copolímero de dos o más polienos no conjugados.

25 Los copolímeros de etileno/ α -olefina y el copolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado descritos anteriormente pueden producirse mediante la copolimerización de etileno, una α -olefina y un polieno no conjugado mediante un método conocido tal como método de polimerización en fase gaseosa, método de polimerización en disolución o método de polimerización en suspensión.

30 En el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización, el componente de caucho mixto que contiene un caucho de cloropreno y al menos un copolímero seleccionado de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado se caracteriza por una viscosidad de Mooney a 100°C, tal como se determina mediante el método especificado en la norma JIS K6300. Cuando el modificador de la composición a base de caucho no tiene una viscosidad de Mooney de 60 o más, es menos viscoso, lo que conduce a un deterioro de la procesabilidad del rodillo y una distribución inadecuada de componentes de combinación y, cuando el modificador de la composición a base de caucho tiene una viscosidad de Mooney de más de 180, es más viscoso, lo que conduce posiblemente a un deterioro de la procesabilidad y también a alteración del color. Por tanto, en el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización, el componente de caucho mixto tiene una viscosidad de Mooney en el intervalo de 60 a 180.

40 Además, en el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización, la tasa de combinación del caucho de cloropreno en el componente de caucho mixto que contiene un caucho de cloropreno y al menos un copolímero seleccionado de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado no está particularmente limitada, pero está deseablemente en el intervalo del 10 al 70% en peso, cuando la compatibilidad del modificador de la composición a base de caucho con respecto a la composición de caucho, con la que se combina, y el equilibrio entre resistencia al calor y resistencia al ozono se consideran.

45 El método de mezclado del componente de caucho mixto que contiene el caucho de cloropreno y al menos un copolímero seleccionado de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado no está particularmente limitado y puede mezclarse, por ejemplo, usando un rodillo, una mezcladora Banbury o una extrusora.

[Óxido de magnesio]

50 El óxido de magnesio tiene una acción para mejorar la resistencia al calor del modificador de la composición a base de caucho mediante el efecto sinérgico del componente de caucho mixto y el ablandador y negro de acetileno descritos a continuación y la composición de caucho que contiene la composición también tiene una acción para mejorar la resistencia al calor. Sin embargo, cuando el óxido de magnesio tiene un área de superficie específica BET de menos de 20 m²/g, el modificador de la composición a base de caucho puede hacerse menos estable. Alternativamente, el uso de un óxido de magnesio que tiene un área de superficie específica BET de más de 150 m²/g conduce a un deterioro de la acción de mejora de la resistencia al calor.

El área de superficie específica BET descrita anteriormente es un valor, tal como se determina mediante el método de un punto especificado en la norma JIS Z8830. El método BET es un método de determinación del área de

superficie específica de un polvo de prueba elaborando una molécula con un área molecular conocida (normalmente, gas N₂) adsorbida sobre la superficie de partículas de polvo y de determinación del área de superficie específica a partir de la cantidad de la molécula adsorbida. El área de superficie específica determinada mediante el método también se denomina "área de superficie específica BET" y, en el caso de óxido de magnesio, un área de superficie específica BET mayor indica una mayor actividad.

Cuando la cantidad de combinación de óxido de magnesio es de menos de 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, el modificador de la composición a base de caucho tiene una estabilidad de almacenamiento reducida y, cuando se combina en una cantidad de más de 60 partes en masa, a menudo da como resultado una dispersión desfavorable de óxido de magnesio e inhibición de la vulcanización. Por tanto, en la composición de caucho de la presente realización, se combina óxido de magnesio que tiene un área de superficie específica BET de 20 a 150 m²/g en una cantidad en el intervalo de 10 a 60 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.

[Ablandador]

Los ejemplos de los ablandadores incluyen plastificantes a base de éster de ácido graso y ácidos grasos insaturados que tienen un número de carbono de 10 a 24 y que contienen un enlace éster, un grupo hidroxilo, o ambos en parte de la estructura. Estos ablandadores tienen una acción para mejorar la resistencia al calor y la resistencia al ozono del modificador de la composición a base de caucho mediante el efecto sinérgico del componente de caucho mixto descrito anteriormente, óxido de magnesio y el negro de acetileno descritos a continuación y las composiciones de caucho que contienen la composición también tienen una acción para mejorar la resistencia al calor y resistencia al ozono.

Los ejemplos de los plastificantes a base de éster de ácido graso que pueden usarse incluyen adipato de dimetilo, adipato de dibutilo, adipato de dioctilo, adipato de di-(2-etilhexilo), adipato de diisobutilo, adipato de octilo y decilo, adipato diisodecilo, diglicol adipato de dibutilo, azelato de di-(2-etilhexilo), azelato de diisooctilo, azelato de diisobutilo, sebacato de dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo), sebacato de dioctilo, ricinoleato de metilo y acetilo, y similares.

Los ejemplos típicos ejemplos del ácido graso insaturado que tiene un número de carbono de 10 a 24 y que contiene un enlace éster, un grupo hidroxilo, o ambos en parte de la estructura incluyen ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido pinolénico, y similares así como las mezclas de los mismos, es decir, aceites vegetales tales como aceite de ricino, aceite de colza, aceite de soja, aceite de sésamo, aceite de bogol, aceite de coco, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de tung y aceite de arroz. Cuando se usa un ácido graso insaturado que no contiene un enlace éster o un grupo hidroxilo en parte de la estructura o un ácido graso insaturado que tiene un número de carbono de 9 o menos o 25 o más, no es posible obtener la acción para mejorar la resistencia al calor y la resistencia al ozono del modificador de la composición a base de caucho y la composición de caucho que contiene la composición tampoco puede tener una acción para mejorar la resistencia al calor y resistencia al ozono.

Entre los ablandadores anteriores, el ácido oleico y el ácido linoleico son preferibles desde el punto del equilibrio entre resistencia al calor y la resistencia al ozono. El ablandador no se limita a un único ablandador y pueden usarse dos o más ablandadores en combinación.

Por otro lado, cuando la cantidad total del plastificante a base de éster de ácido graso y ácido graso insaturado descrito anteriormente es de menos de 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, el modificador de la composición a base de caucho puede mostrar alteración del color mediante generación de calor. Cuando es de más de 30 partes en masa, el modificador de la composición a base de caucho puede volverse menos viscoso, posiblemente impidiendo el moldeo y conduciendo también a una dispersión inadecuada de los aditivos.

Por tanto, el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización contiene al menos un ablandador seleccionado de plastificantes a base de éster de ácido graso y ácidos grasos insaturados que tienen un número de carbono de 10 a 24 y que contienen un enlace éster, un grupo hidroxilo, o ambos en parte de la estructura en una cantidad en el intervalo de 3 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.

[Negro de acetileno]

El negro de acetileno muestra una acción para mejorar la resistencia al calor del modificador de la composición a base de caucho mediante el efecto sinérgico del componente de caucho mixto descrito anteriormente, el óxido de magnesio descrito anteriormente y un ablandador particular y la composición de caucho que contiene la composición también tiene una acción para mejorar la resistencia al calor. El negro de acetileno que va a combinarse con el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización es preferiblemente un negro de acetileno que tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N₂SA), tal como se determina mediante el método especificado en la norma JIS K6217-2, de 50 a 160 m²/g desde el punto de vista de la mejora de la resistencia al calor.

Sin embargo, cuando la cantidad de combinación de negro de acetileno es de menos de 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, el modificador de la composición a base de caucho puede volverse menos viscoso, impidiendo posiblemente el moldeo y conduciendo a una dispersión inadecuada de los aditivos. Alternativamente, cuando la cantidad de combinación de negro de acetileno es de más de 120 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, el modificador de la composición a base de caucho puede mostrar alteración del color mediante generación de calor y deterioro de la estabilidad de almacenamiento. Por tanto, en la composición de caucho de la presente realización, se combina negro de acetileno que tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N_2SA) de 50 a 160 m^2/g en una cantidad en el intervalo de 30 a 120 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.

[Inhibidor del envejecimiento]

El inhibidor del envejecimiento tiene una acción para evitar la degradación del caucho de cloropreno, el copolímero de etileno/ α -olefina y el copolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado combinado como los componentes de caucho mixtos mediante ozono y calor. Los ejemplos de los inhibidores del envejecimiento incluyen inhibidores del envejecimiento a base de amina aromática, inhibidores del envejecimiento a base de fenol impedido, inhibidores del envejecimiento a base de ácido fosforoso, y similares.

Por tanto, el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización contiene preferiblemente, según sea necesario, uno o más inhibidores del envejecimiento seleccionados de inhibidores del envejecimiento a base de amina aromática, inhibidores del envejecimiento a base de fenol impedido e inhibidores del envejecimiento a base de ácido fosforoso en una cantidad en el intervalo de 10 a 80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto. Es posible, combinando el inhibidor del envejecimiento en una cantidad de 10 partes o más en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, mejorar la resistencia al calor y la resistencia al ozono del modificador de la composición a base de caucho adicionalmente y la composición de caucho que contiene la composición también puede mejorar la resistencia al calor y la resistencia al ozono adicionalmente. Es posible, combinando el inhibidor del envejecimiento en una cantidad de 80 partes o menos en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, evitar la pérdida de la inhibición de la vulcanización y el inhibidor del envejecimiento, para mejorar diversas propiedades físicas incluyendo resistencia al calor y para evitar defectos del producto cuando se producen el vulcanizado y el producto moldeado.

Los ejemplos de los inhibidores del envejecimiento a base de amina aromática incluyen difenilaminas alquiladas, difenilaminas octiladas, N-fenil-1-naftilamina, 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, p-(p-toluenosulfonilamido)difenilamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-(3-metacriloloxi-2-hidroxipropil)-p-fenilenodiamina, y similares. Estos inhibidores del envejecimiento a base de amina aromática pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Los ejemplos de los inhibidores del envejecimiento a base de fenol impedido incluyen 4,4'-butilidenobis-(3-metil-6-terc-butilfenol), 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 2,2-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), 7-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)propionato, tetrakis[metileno-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, trietilenglicol-bis[3-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato], bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, 2,4-bis(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-anilino)-1,3,5-triazina, tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2-tio-dietileno, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)-hidrocinaamida de N,N'-hexametileno, 2,4-bis[(octiltio)metil]-o-cresol, éster 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfonato-dietílico, tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamato)]metano, éster 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato octadecílico, 3,9-bis[2-(3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi)-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, y similares. Estos inhibidores del envejecimiento a base de fenol impedido pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Los ejemplos de los inhibidores del envejecimiento a base de ácido fosforoso incluyen tris(nonilfenil)fosfito, tris(mono y dinonilfenil mixto)fosfito, fosfito de difenilo y monotrivedilo, mono(2-etilhexil)fosfito de difenilo, fosfito de difenilo e isodecilo, fosfito de difenilo e isoocilo, fosfito de difenilo y nonilfenilo, fosfito de trifenilo, tris(tridecil)fosfito, fosfito de triisodecilo, tris(2-etilhexil)fosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, dipropilenglicol difosfito de tetrafenilo, tetrafosfito de tetra(tridecil)pentaeritritol tetrafenilo, 1,1,3-tris(fosfito de 2-metil-4-di-trivedilo-5-terc-butilfenil)butano, 4,4'-butilideno bis(fosfito de 3-metil-6-terc-butil-di-trivedilo), 2,2'-etilideno bis(4,6-di-terc-butilfenil)fluorofosfito, fosfito de alquilo (C12 a C15) y 4,4'-isopropilideno-difenol, bis(fosfito de 2,4-di-terc-butilfenilo) de neopentantetrailo cíclico, neopentantetrailo cíclico bis(2,6-di-terc-butil-4-fenilfosfito), bis(fosfito de nonilfenilo) de neopentantetrailo cíclico, difosfito de bis(nonilfenil)pentaeritritol, hidrogenofosfito de dibutilo, difosfito de diestearilo y pentaeritritol, polímeros hidrogenados de fosfito de pentaeritritol y bisfenol A, y similares. Los inhibidores del envejecimiento a base de ácido fosforoso pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

[Inhibidor del envejecimiento a base de imidazol]

El modificador de la composición a base de caucho según la presente realización puede contener, según sea

necesario, un inhibidor del envejecimiento a base de imidazol en una cantidad en el intervalo de 5 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto. Por tanto, es posible tener una acción para mejorar la resistencia al calor del modificador de la composición a base de caucho adicionalmente y la composición de caucho combinada con la composición muestra una acción para mejorar la resistencia al calor adicionalmente.

Sin embargo, cuando la cantidad de combinación del inhibidor del envejecimiento a base de imidazol es de menos de 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, puede no ser posible obtener una acción de este tipo descrita antes lo suficientemente. Alternativamente, cuando el inhibidor del envejecimiento a base de imidazol se combina en una cantidad de más de 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, el modificador de la composición a base de caucho puede mostrar estabilidad de almacenamiento reducida.

Los ejemplos de los inhibidores del envejecimiento a base de imidazol incluyen 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol, sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, sal de zinc de 2-mercaptometilbencimidazol, y similares. Estos inhibidores del envejecimiento a base de imidazol pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

El óxido de magnesio, el ablandador, el negro de acetileno y el inhibidor del envejecimiento descritos anteriormente pueden combinarse, según sea necesario, en una cantidad total en el intervalo de 100 a 300 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto. Por tanto, es posible tener una acción para mejorar la resistencia al calor del modificador de la composición a base de caucho y la composición de caucho combinada con la composición también muestra una acción para mejorar la resistencia al calor.

[Otros componentes]

El modificador de la composición a base de caucho según la presente realización puede contener un agente de refuerzo, una carga y otros, además de los componentes descritos anteriormente. Específicamente, puede combinarse negro de carbono distinto de negro de acetileno, sílice, cargas inorgánicas, y similares.

El negro de carbono distinto de negro de acetileno puede ser uno cualquiera de negros de carbono de horno preparados mediante un método de combustión incompleta, negros de carbono térmicos preparados mediante un método de descomposición térmica y negros de carbono de canal. Los ejemplos de los negros de carbono de horno incluyen SAF (negro de carbono de horno de súper abrasión), ISAF (negro de carbono de horno de súper abrasión intermedia), IISAF (ISAF intermedio), HAF (negro de carbono de horno de alta abrasión), MAF (negro de carbono de horno de media abrasión), FEF (negro de carbono de horno de rápida extrusión), SRF (negro de carbono de semirefuerzo), GPF (negro de carbono de horno de uso general), FF (negro de carbono de horno fino) y CF (negro de carbono de horno conductor). Los ejemplos de los negros de carbono térmicos incluyen FT (negro de carbono térmico fino) y MT (negro de carbono térmico medio) y los ejemplos de los negros de carbono de canal incluyen EPC (negro de carbono de canal de fácil procesamiento), MPC (negro de carbono de canal de procesamiento medio) y similares.

Puede usarse una sílice seleccionada de manera arbitraria de aquellas que pueden usarse como carga para el refuerzo de cauchos, tales como sílice húmeda, sílice seca y sílice coloidal, como la sílice anterior.

La composición de caucho de la presente realización puede contener cargas inorgánicas distintas de sílice. Los ejemplos típicos de las cargas inorgánicas que pueden usarse incluyen carbonato de magnesio ($MgCO_3$), talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), carbonato de aluminio [$Al_2(CO_3)_2$], hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$], hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$] tal como gibbsita y bayerita, alúminas (Al_2O_3) tales como γ -alúmina y α -alúmina, alúmina hidratada ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) tal como boehmita y diásporo, atapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], óxido de magnesio y aluminio ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofillita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicatos de aluminio (Al_2SiO_5 , $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$, etc.), silicatos de magnesio (Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, etc.), silicatos de calcio (Ca_2SiO_4 , etc.), silicatos de calcio y aluminio ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$, etc.), silicato de magnesio y calcio ($CaMgSiO_4$), carbonato de calcio ($CaCO_3$), óxido de zirconio (ZrO_2), hidróxido de zirconio [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$], carbonato de zirconio [$Zr(CO_3)_2$], sales de aluminosilicato cristalino como diversas zeolitas que contienen hidrógenos de compensación de la carga y metales alcalinos o alcalinotérreos, y similares.

Además, el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización puede contener diversos productos químicos que se usan comúnmente en la industria del caucho, tales como agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, agentes retardantes de la prevulcanización, adyuvantes del procesamiento en el intervalo que no perjudica los efectos ventajosos descritos anteriormente.

El modificador de la composición a base de caucho según la presente realización puede producirse mediante un método similar al de composiciones de caucho comunes. Específicamente, se produce mezclando componentes de caucho, óxido de magnesio, un ablandador, negro de acetileno y otros componentes en una mezcladora tal como amasadora, mezcladora Banbury o mezcladora en rodillos a una temperatura no mayor que la temperatura de vulcanización.

Tal como se describió anteriormente en detalle, dado que el modificador de la composición a base de caucho según la presente realización contiene un componente de caucho mixto particular, un óxido de magnesio particular, un ablandador particular y negro de acetileno, los vulcanizados de una composición de caucho combinada con el modificador de la composición a base de caucho muestran resistencia al calor y resistencia al ozono mejoradas significativamente. También es posible mejorar adicionalmente combinando un inhibidor del envejecimiento particular o ajustando la cantidad de adición total de estos aditivos.

(Segunda realización)

A continuación en el presente documento, se describirá la segunda realización de la presente invención. El vulcanizado de la presente realización se prepara combinando el modificador de la composición a base de caucho de la primera realización descrita anteriormente con una cualquiera o más composiciones de caucho seleccionado de cauchos de cloropreno, cauchos naturales y cauchos de butadieno, moldeando la combinación para dar una forma deseada y vulcanizando el producto moldeado. Las especies poliméricas y los componentes de combinación en estas composiciones de caucho no están particularmente limitados y puede aplicarse sistemas de combinación comúnmente usados.

Por ejemplo, puede usarse un caucho de cloropreno modificado con mercaptano o un caucho de cloropreno modificado con xantógeno, puede usarse respectivamente cada uno de los cauchos de cloropreno modificados con azufre o cauchos de cloropreno no modificados con azufre descritos anteriormente, como la composición de caucho de cloropreno y estos cauchos de cloropreno pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Los ejemplos de las composiciones de caucho natural incluyen cauchos naturales tales como SMR, SIR, TSR (tales como STR) y RSS, cauchos naturales modificados tales como cauchos naturales epoxidados, cauchos naturales de alta pureza, cauchos naturales hidroxilados, cauchos naturales hidrogenados y cauchos naturales injertados. Estos cauchos naturales pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Los ejemplos de los cauchos de butadieno que pueden usarse incluyen cauchos de butadieno disponibles comercialmente que se polimerizan usando, por ejemplo, un catalizador de Ziegler tal como catalizador a base de cloruro de dietilaluminio/cobalto, a base de titanio halogenado 4/trialquilaluminio, a base de trialquilaluminio/trifluoruro de boro/níquel o a base de cloruro de dietil aluminio/níquel; un catalizador de metal de tierras raras de lantánidos tal como catalizador a base de trietilaluminio/sal de neodimio de ácido orgánico/ácido de Lewis; o un compuesto de metal alcalino orgánico. Estos cauchos de butadieno pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

La cantidad del modificador de la composición a base de caucho combinada en la composición de caucho no está particularmente limitada y puede modificarse de manera apropiada según la resistencia al calor y la resistencia al ozono deseadas, pero una cantidad de adición del 5 al 30% en peso con respecto a la composición de caucho es favorable para el equilibrio mejorado de las propiedades físicas.

El método de vulcanización de la composición de caucho combinada con el modificador de la composición a base de caucho tampoco está particularmente limitado, y la composición de caucho puede vulcanizarse durante o después del moldeo mediante un método de vulcanización tal como vulcanización de prensa, vulcanización por inyección, vulcanización en tanque directa, vulcanización en tanque indirecta, vulcanización continua de vapor directa, vulcanización continua de presión normal o prensa de vulcanización continua.

Las condiciones de vulcanización tales como temperatura de vulcanización y periodo de vulcanización tampoco están particularmente limitados y pueden determinarse de manera apropiada, pero la temperatura de vulcanización es preferiblemente de 130 a 200°C, más preferiblemente de 140 a 190°C, desde los puntos de vista de la productividad y estabilidad de procesamiento. La "estabilidad de procesamiento", tal como se usa en el presente documento, es una característica de procesamiento que se indica mediante el tiempo de prevulcanización y tiene una influencia significativa sobre la tasa de fallo. Específicamente, cuando el tiempo de prevulcanización es corto, el componente de caucho no vulcanizado se vulcaniza durante el moldeo a alta temperatura, lo que conduce a un aumento de la tasa de fallo de moldeo.

El vulcanizado de la presente realización, que se prepara a partir de una composición de caucho que contiene el modificador de la composición a base de caucho de la primera realización descrita anteriormente, muestra resistencia al calor y resistencia al ozono significativamente mejoradas con respecto a vulcanizados convencionales. Por ese motivo, el vulcanizado de la presente realización puede aplicarse generalmente a aplicaciones actuales en las que se usan cauchos de cloropreno, cauchos naturales y cauchos de butadieno y muestra resistencia al calor y resistencia al ozono significativamente mejoradas.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describirán efectos ventajosos de la presente invención específicamente con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención. Debe entenderse que la presente invención no se limitara por estos ejemplos.

ES 2 782 189 T3

Se combinaron diversos componentes en la composición mostrada en las tablas 1 y 2 y se amasaron usando un rodillo de 8 pulgadas, para dar los modificadores de la composición a base de caucho del ejemplo (1) y ejemplo comparativo (1).

5 Se determinó la viscosidad de Mooney de caucho en bruto a 100°C de los componentes de caucho mixto en las composiciones mostradas en las tablas 1 y 2 a continuación mediante el método especificado en la norma JIS K6300.

10 Además, se evaluaron la procesabilidad del rodillo, la dispersabilidad de los aditivos y la estabilidad de almacenamiento de los modificadores de la composición a base de caucho preparados. La procesabilidad del rodillo se indicó mediante ○ cuando la procesabilidad del rodillo fue favorable y mediante × cuando hubo problemas durante el procesamiento. La dispersabilidad de los aditivos se indicó mediante ○ si no se observaron componentes insolubles, materias extrañas, agregados voluminosos o similares cuando se examinó una película delgada de 1 mm del compuesto a simple vista y mediante × cuando sí se observaron. Además, la viscosidad de Mooney a 100°C del compuesto se determinó mediante el método especificado en la norma JIS K6300 y adicionalmente después del almacenamiento a 30°C durante un mes. La estabilidad de almacenamiento se indicó mediante ○ si el cambio del valor fue del 10% o menos y mediante × si fue del 10% o más.

15

[Tabla 1]

		Ejemplos de la composición de modificadores de la composición a base de caucho del ejemplo (1)																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11							
Composición de combinación (partes en masa)	Componentes de caucho	Caucho de cloropreno	50			70	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		Elastómero	Caucho de cloropreno modificado con mercaptano M-120																
	Caucho de cloropreno modificado con xantógeno DCR-66			50															
	Caucho de cloropreno modificado con azufre DCR-40A				20														
	Negro de carbono	Caucho de etileno/propileno 201				30													
		Caucho de etileno/propileno/dieno 552	50	50	80		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Ablandador	Negro de acetileno	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		Ácido oleico	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	10	20	5	5
		Ácido linoleico	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	5	10	2	2
	Lubricante/adyuvante del procesamiento	Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		Inhibidor del envejecimiento	40	40	40	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Óxido de magnesio	Inhibidor del envejecimiento a base de amina (1)					20												
		Inhibidor del envejecimiento a base de fenol impedido									20								
		Inhibidor del envejecimiento a base de ácido fosforoso																	
		Inhibidor del envejecimiento a base de imidazol	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Óxido de magnesio	Óxido de magnesio n.º 30																		
	Óxido de magnesio n.º 150	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
Total		252	252	252	252	252	252	252	252	252	252	242	252	207	362	189	189	189	
Viscosidad de Mooney de caucho en bruto del componente de caucho mixto a 100°C		120	95	98	97	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
Procesabilidad del rodillo		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Dispersabilidad de los aditivos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Estabilidad de almacenamiento		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

[Tabla 2]

		Ejemplos de la composición comparativa de modificadores de la composición a base de caucho del ejemplo comparativo (1)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Composición de mezcla (partes en masa)	Componentes de caucho	Caucho de cloropreno		50	50	50	50	50	50	50
		Elastómero	Caucho de cloropreno modificado con xantógeno DCR-66	20						
	Caucho de cloropreno modificado con azufre DCR-40A			80						
	Negro de carbono	Caucho de etileno/propileno 201	80							
		Caucho de etileno/propileno/dieno 552		20	50	50	50	50	50	50
	Ablandador	Negro de acetileno	50	50	50	50	25	150	50	80
		Ácido oleico	13	13	13	13	13	13	1	25
	Lubricante/adyuvante del procesamiento	Ácido linoleico	7	7	7	7	7	7	1	15
		Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
	Inhibidor del envejecimiento	Inhibidor del envejecimiento a base de amina (1)	40	40	40	40	40	40	40	40
		Inhibidor del envejecimiento a base de fenol impedido								
		Inhibidor del envejecimiento a base de ácido fosforoso								
		Inhibidor del envejecimiento a base de imidazol	10	10	10	10	10	10	10	10
	Óxido de magnesio	Óxido de magnesio n.º 30								
		Óxido de magnesio n.º 150	30	30	8	65	30	30	30	30
	Total		252	252	230	287	227	352	234	302
	Viscosidad de Mooney de caucho en bruto del componente de caucho mixto a 100°C		49	52	120	120	120	120	120	120
Procesabilidad del rodillo		x	x	o	o	x	x	o	x	
Dispersabilidad de los aditivos		x	x	o	x	x	o	o	x	
Estabilidad de almacenamiento		-	-	x	o	o	x	o	o	

5 Tal como se muestra en el ejemplo comparativo (1) de la tabla 2, los modificadores de la composición a base de
 10 caucho de las composiciones comparativas n.ºs 1 y 2, que tenían una viscosidad de Mooney de caucho en bruto
 menor de 60 del componente de caucho mixto, dieron compuestos no vulcanizados menos viscosos, lo que conduce
 a un deterioro de la procesabilidad del rodillo y da un problema en la dispersabilidad de los aditivos. Por otro lado, el
 15 modificador de la composición a base de caucho de la composición comparativa n.º 3, que contenía una cantidad
 más pequeña de óxido de magnesio añadido, dio un problema en la estabilidad de almacenamiento, mientras que el
 modificador de la composición a base de caucho de la composición comparativa n.º 4, que contenía una cantidad
 excesiva de óxido de magnesio añadido, dio un problema en la dispersabilidad de los aditivos. Además, el
 20 modificador de la composición a base de caucho de la composición comparativa n.º 5, que contenía una cantidad
 más pequeña de negro de acetileno añadido, dio un compuesto no vulcanizado menos viscoso, lo que conduce a un
 deterioro de la procesabilidad del rodillo y da un problema en la dispersabilidad de los aditivos. El modificador de la
 composición a base de caucho de la composición comparativa n.º 6, que contenía una cantidad excesiva de negro
 de acetileno añadido, dio un compuesto que tenía una mayor temperatura de generación de calor, mostrando
 alteración del color y, por tanto, presentando un problema en la estabilidad de almacenamiento. El modificador de la
 25 composición a base de caucho de la composición comparativa n.º 7, que contenía una cantidad más pequeña del
 ablandador añadido, dio un compuesto que tenía una mayor temperatura de generación de calor, lo que conduce a
 alteración del color, mientras que el modificador de la composición a base de caucho de la composición comparativa
 n.º 8, que contenía una cantidad excesiva del ablandador añadido, dio un compuesto no vulcanizado menos viscoso,
 lo que conduce a un deterioro de la procesabilidad del rodillo y da un problema en la dispersabilidad de los aditivos.
 Tal como se describió anteriormente, todas las composiciones comparativas descritas en el en el ejemplo
 comparativo (1) mostraron propiedades de no vulcanización desfavorables e impidieron el moldeo por vulcanización.

Por otro lado, los modificadores de la composición a base de caucho del ejemplo (1) no tuvieron ningún problema en
 las propiedades de no vulcanización y se combinó con una composición de caucho mostrada en las siguientes
 25 tablas 3, 4 y 5, que es un caucho de cloropreno, un caucho natural o un caucho de butadieno; se vulcanizó la
 combinación, y se evaluaron las propiedades de la misma.

[Tabla 3]

Composición de caucho (A)		
Composición de combinación	Caucho de cloropreno modificado con mercaptano DCR-36	100
	Negro de carbono SRF	30
	Inhibidor del envejecimiento a base de amina (2)	1
	Óxido de magnesio n.º 30	4
	Acelerador de la vulcanización a base de tiourea	0,4
	ZnO	5
Total		140,4

[Tabla 4]

Composición de caucho (B)		
Composición de combinación	Caucho natural SMR-CV60	100
	Negro de carbono HAF	50
	Ácido esteárico	3
	Inhibidor del envejecimiento a base de amina (2)	1
	Azufre	2,5
	Acelerador de la vulcanización a base de tiazol	0,6
	ZnO	5
Total		162,1

[Tabla 5]

Composición de caucho (C)		
Composición de combinación	Caucho de butadieno 01	100
	Negro de carbono HAF	50
	Ácido esteárico	2
	Inhibidor del envejecimiento a base de amina (2)	1
	Azufre	1,75
	Acelerador de la vulcanización a base de tiazol	1
	Acelerador de la vulcanización a base de sulfenamida	1,2
	ZnO	5
Total		161,95

Los componentes mostrados en las tablas 1 a 5 son los siguientes:

(Componente de caucho)

- 5 • Caucho de cloropreno modificado con mercaptano M-120 (fabricado por Denka Company Ltd.)
- Caucho de cloropreno modificado con mercaptano DCR-36 (fabricado por Denka Company Ltd.)
- Caucho de cloropreno modificado con xantógeno DCR-66 (fabricado por Denka Company Ltd.)
- Caucho de cloropreno modificado con azufre DCR-40A (fabricado por Denka Company Ltd.)
- Caucho de etileno/propileno 201 (ESPRENE fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)
- 10 • Caucho de etileno/propileno/dieno 552 (SUPRENE fabricado por SK Global Chemical Co., Ltd.)
- Caucho natural SMR-CV60 (caucho natural malayo convencional)
- Caucho de butadieno 01 (fabricado por JSR Corp.)

(Negro de carbono)

- 15 • Negro de acetileno (polvo Denka Black fabricado por Denka Company Ltd. (área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N₂SA) (tal como se determina mediante el método especificado en la norma JIS K6217-2, lo mismo se aplicará a continuación en el presente documento): 69 m²/g))
- Negro de carbono SRF (Asahi n.º 50 fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd. (área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N₂SA): 23 m²/g))
- 20 • Negro de carbono HAF (Asahi n.º 70 fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd. (área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N₂SA): 77 m²/g))

(Ablandador)

- Ácido oleico (LUNAC O-V fabricado por Kao Corp.)
- Ácido linoleico (Hy-Diene fabricado por KF Trading Co., Ltd.)

(Lubricante/adyuvante del procesamiento)

- 25 • Ácido esteárico (ácido esteárico 50S fabricado por New Japan Chemical Co., Ltd.)

(Inhibidor del envejecimiento)

- Inhibidor del envejecimiento a base de amina (1) (NOCRAC CD: 4,4-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)
- 30 • Inhibidor del envejecimiento a base de fenol impedido (IRGANOX 1010: tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritrol, fabricado por BASF Japan)
- Inhibidor del envejecimiento a base de ácido fosforoso (NOCRAC TNP: tris(nonilfenil)fosfito, fabricado por Ouchi

Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

• Inhibidor del envejecimiento a base de imidazol (NOCRAC MB: 2-mercaptobencimidazol fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

5 • Inhibidor del envejecimiento a base de amina (2) (NOCRAC PA: N-fenil-1-naftilamina fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

(Óxido de magnesio)

• Óxido de magnesio n.º 30 (KYOWAMAG 30 fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. (área de superficie específica BET (tal como se determina mediante el método de un punto especificado en la norma JIS Z8830. Lo mismo se aplicará a continuación en el presente documento): 40 m²/g))

10 • Óxido de magnesio n.º 150 (KYOWAMAG 150 fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. (área de superficie específica BET: 148 m²/g))

(Agente de vulcanización/acelerador de la vulcanización)

• Óxido de zinc (óxido de zinc n.º 2 fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)

15 • Acelerador de la vulcanización a base de tiourea (Accel 22S: tiourea de etileno fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.)

• Azufre (azufre tratado con aceite fabricado por Hosoi Chemical Industry Co., Ltd.)

• Acelerador de la vulcanización a base de tiazol (NOCCELER DM: disulfuro de di-2-benzotiazolilo fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

20 • Acelerador de la vulcanización a base de sulfenamida (NOCCELER CZ: N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

<Evaluación>

25 Se combinaron la composición de caucho (A) y cada uno de los modificadores de la composición a base de caucho de las composiciones n.ºs 1 a 11 en el ejemplo (1) preparadas mediante el método descrito anteriormente, a una razón en peso de 90:10 y se vulcanizó la combinación mediante una prensa hidráulica a 160°C durante 20 minutos, para dar una probeta. De manera similar, se combinaron la composición de caucho (B) o (C) y cada uno de los modificadores de la composición a base de caucho de las composiciones n.ºs 1 a 11 en el ejemplo (1) preparado mediante el método descrito anteriormente, a una razón en peso de 90:10 y se vulcanizó la combinación mediante una prensa hidráulica a 150°C durante 10 minutos, para dar una probeta. Se determinaron el alargamiento a la rotura (EB), la dureza (HS) y la resistencia al calor, y la resistencia al ozono de la probeta.

30 Se determinó el alargamiento a la rotura (EB) según la norma JIS K6251. Alternativamente, la dureza (HS) se determinó según la norma JIS K6253, usando un medidor de la dureza durómetro. Aún alternativamente, la resistencia al calor se evaluó a partir de los resultados obtenidos después de que la probeta se dejara en un horno de engranaje a 100°C o 120°C durante 360 horas y entonces se determinaron el alargamiento a la rotura y la dureza de la probeta.

35 Por otro lado, la resistencia al ozono se evaluó según la norma JIS K6259. Específicamente, se examinó el agrietamiento en la probeta, después de que se dejara en una condición del 20% de extensión estática y 40°C × 50 pphm durante 24 ó 12 horas. Cuando no hubo agrietamiento en la probeta entonces, la resistencia al ozono se indicó mediante "N.C." Cuando se observó agrietamiento, la resistencia al ozono se clasificó según el número de grietas (A a B) y el tamaño y la profundidad de las grietas (1 a 5) en combinación. Los resultados anteriores se
40 resumen en las siguientes tablas 6 a 11.

[Tabla 6]

		Ejemplo (2)										
		Propiedades físicas de vulcanización de la combinación de la composición de caucho (A) y el modificador de la composición de caucho del ejemplo (1): 90/10 (en peso)										
		Composición 1	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5	Composición 6	Composición 7	Composición 8	Composición 9	Composición 10	Composición 11
Características de tracción	Alargamiento a la rotura EB (%)	548	552	530	546	518	515	505	519	493	518	529
	Dureza HS (-)	64	64	63	64	63	64	62	64	64	65	62
Resistencia al calor	120°C x 360 horas de deterioro en horno de engranaje	391	387	353	380	280	283	300	393	149	394	308
	Dureza HS (-)	73	74	74	73	77	77	76	73	81	73	75
Resistencia al ozono	40°C x 50 pphm x 20% de extensión x 24 horas de prueba de ozono estático	N.C.	N.C.	N.C.	A-1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	Superficie	N.C.	N.C.	N.C.	B-1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.

[Tabla 7]

		Ejemplo comparativo (2)	
		Composición de caucho (A): 100 (en peso)	
Características de tracción	Alargamiento a la rotura EB (%)	522	
	Dureza HS (-)	60	
Resistencia al calor	120°C x 360 horas de deterioro en horno de engranaje	Alargamiento a la rotura EB (%)	
	Dureza HS (-)	85	
Resistencia al ozono	40°C x 50 pphm x 20% de extensión x 24 horas de prueba de ozono estático	Borde	
	Superficie	C-2	

[Tabla 8]

		Ejemplo (3)										
		Propiedades físicas de vulcanización de la combinación de la composición de caucho (B) y el modificador de la composición de caucho del ejemplo (1): 90/10 (en peso)										
		Compo- sición 1	Compo- sición 2	Compo- sición 3	Compo- sición 4	Compo- sición 5	Compo- sición 6	Compo- sición 7	Compo- sición 8	Compo- sición 9	Compo- sición 10	Compo- sición 11
Características de tracción	Alargamiento a la rotura EB (%)	649	652	650	628	614	618	614	622	590	622	640
	Dureza HS (-)	57	57	58	58	58	58	57	58	58	57	58
Resistencia al calor	100°C x 360 horas de deterioro en horno de engranaje	264	266	258	268	235	238	260	290	205	280	280
	Dureza HS (-)	71	70	72	70	71	70	70	69	72	70	72
Resistencia al ozono	Borde	B-2	B-2	A-2	C-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-2
	Superficie	B-3	B-3	A-2	B-3	B-3						

[Tabla 9]

		Ejemplo comparativo (3)
		Composición de caucho (B): 100 (en peso)
Características de tracción		608
		58
Resistencia al calor		185
		73
Resistencia al ozono		C-4
		C-5

		Ejemplo comparativo (3)
Alargamiento a la rotura EB (%)		608
Dureza HS (-)		58
120°C x 360 horas de deterioro en horno de engranaje	Alargamiento a la rotura EB (%)	185
40°C x 50 pphm x 20% de extensión x 12 horas de prueba de ozono estático	Dureza HS (-)	73
	Borde	C-4
	Superficie	C-5

[Tabla 10]

		Ejemplo (4)										
		Propiedades físicas de vulcanización de la combinación de la composición de caucho (C) y el modificador de la composición de caucho del ejemplo (1): 90/10 (en peso)										
		Composición 1	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5	Composición 6	Composición 7	Composición 8	Composición 9	Composición 10	Composición 11
Características de tracción	Alargamiento a la rotura EB (%)	314	333	318	322	313	310	309	324	306	340	342
	Dureza HS (-)	69	69	69	69	69	69	68	69	69	70	70
Resistencia al calor	100°C x 360 horas de deterioro en horno de engranaje	160	163	153	170	150	152	158	180	140	179	176
	Dureza HS (-)	79	79	79	78	80	80	79	79	80	79	79
Resistencia al ozono	40°C x 50 pphm x 20% de extensión x 12 horas de prueba de ozono estático	A-2	A-2	A-1	A-2	A-2						
	Superficie	A-1	A-1	N.C.	A-2	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1

[Tabla 11]

		Ejemplo comparativo (4)	
		Composición de caucho (C): 100 (en peso)	
Características de tracción	Alargamiento a la rotura EB (%)		272
	Dureza HS (-)		69
Resistencia al calor	100°C × 360 horas de deterioro en horno de engranaje	Alargamiento a la rotura EB (%)	96
		Dureza HS (-)	80
Resistencia al ozono	40°C × 50 pphm × 20% de extensión × 12 h de prueba de ozono estático	Borde	C-2
		Superficie	C-2

5 Tal como se describió anteriormente, las probetas del ejemplo (2) mostradas en la tabla 6, del ejemplo (3) mostradas en la tabla 8 y del ejemplo (4) mostradas en la tabla 10, que fueron probetas obtenidas combinando el modificador de la composición a base de caucho descrito en el ejemplo (1) y vulcanizando la combinación, mostraron un menor deterioro del alargamiento a la rotura y un menor aumento de la dureza después de que la probeta se dejara en una condición de temperatura de 100°C o 120°C durante 360 horas y fueron, por tanto, superiores en cuanto a resistencia al calor, en comparación con las probetas vulcanizadas mostradas en las tablas 7, 9 y 11, que no contenían el modificador. También fueron superiores en cuanto a resistencia al ozono después de 24 horas o 12 horas en una condición del 20% de extensión estática y 40°C × 50 pphm. Los resultados anteriores demuestran que es posible, según la presente invención, preparar un modificador de la composición a base de caucho que proporciona un vulcanizado superior en cuanto a resistencia al calor y resistencia al ozono y la composición de caucho que contiene el modificador es superior en cuanto a resistencia al calor y resistencia al ozono.

15 Cuando el vulcanizado que contiene la composición n.º 1 del ejemplo (2) y el vulcanizado que contiene la composición n.º 7 se compararon, el vulcanizado que contiene la composición n.º 1 que contiene un inhibidor del envejecimiento a base de imidazol mostró un menor deterioro del alargamiento a la rotura y un menor aumento de la dureza y fue, por tanto, superior en cuanto a resistencia al calor.

20 Cuando el vulcanizado que contiene la composición n.º 8 del ejemplo (3) y el vulcanizado que contiene la composición n.º 10 se compararon, el vulcanizado que contiene la composición n.º 8 que contiene el inhibidor del envejecimiento en una cantidad de 80 partes o menos en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto, mostró un menor deterioro del alargamiento a la rotura y un menor aumento de la dureza y fue, por tanto, superior en cuanto a resistencia al calor.

25 Además cuando el vulcanizado que contiene la composición n.º 1 del ejemplo (2) y el vulcanizado que contiene la composición n.º 11 se compararon, el vulcanizado que contiene la composición n.º 1 que contiene óxido de magnesio, un ablandador, negro de acetileno y un inhibidor del envejecimiento en una cantidad total en el intervalo de 100 a 300 partes en masa mostró un menor deterioro del alargamiento a la rotura y un menor aumento en dureza y fue, por tanto, superior en cuanto a resistencia al calor.

REIVINDICACIONES

1. Modificador de la composición a base de caucho, que comprende 100 partes en masa de un componente de caucho mixto que contiene un caucho de cloropreno y al menos un copolímero seleccionado de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado,
- 5 de 10 a 60 partes en masa de óxido de magnesio,
de 3 a 30 partes en masa de un ablandador y
de 30 a 120 partes en masa de negro de acetileno, en el que:

el componente de caucho mixto tiene una viscosidad de Mooney, tal como se determina mediante el método especificado en la norma JIS K6300, de 60 a 180 a 100°C;
- 10 el óxido de magnesio tiene un área de superficie específica BET, tal como se determina mediante el método de un punto especificado en la norma JIS Z8830, de 20 a 150 m²/g;

el ablandador contiene un plastificante a base de éster de ácido graso y un ácido graso insaturado que tiene un número de carbono de 10 a 24 y que contiene un enlace éster, un grupo hidroxilo, o ambos en parte de la estructura; y
- 15 el negro de acetileno tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N₂SA), tal como se determina mediante el método especificado en la norma JIS K6217-2, de 50 a 160 m²/g.
2. Modificador de la composición a base de caucho según la reivindicación 1, en el que el caucho de cloropreno es un caucho de cloropreno modificado con mercaptano o un caucho de cloropreno modificado con xantógeno.
- 20 3. Modificador de la composición a base de caucho según la reivindicación 1 ó 2, que contiene al menos un inhibidor del envejecimiento seleccionado de inhibidores del envejecimiento a base de amina aromática, inhibidores del envejecimiento a base de fenol impedido e inhibidores del envejecimiento a base de ácido fosforoso en una cantidad total de 10 a 80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.
- 25 4. Modificador de la composición a base de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene un inhibidor del envejecimiento a base de imidazol en una cantidad de 5 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.
5. Modificador de la composición a base de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene óxido de magnesio, un ablandador, negro de acetileno y un inhibidor del envejecimiento en una cantidad total de 100 a 300 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho mixto.
- 30 6. Vulcanizado preparado vulcanizando una composición de caucho que contiene uno cualquiera o más de cauchos de cloropreno, cauchos naturales y cauchos de butadieno y una composición que contiene el modificador de la composición a base de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35 7. Producto moldeado que comprende el vulcanizado según la reivindicación 6.