



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 381**

51 Int. Cl.:
C08F 236/12 (2006.01)
C08C 1/15 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01)
C08L 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08759716 .7**
96 Fecha de presentación : **19.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2152760**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Cauchos de nitrilo.**

30 Prioridad: **22.05.2007 DE 10 2007 024 008**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2011

73 Titular/es: **LANXESS DEUTSCHLAND GmbH**
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Obrecht, Werner**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 381 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

Cauchos de nitrilo

5 La invención se refiere a un caucho de nitrilo, a un procedimiento para su preparación, a mezclas vulcanizadas a base de este caucho de nitrilo, además de a un procedimiento para preparar vulcanizados a partir de estas mezclas y a los vulcanizados obtenidos de este modo.

Por cauchos de nitrilo, denominados también de forma abreviada "NBR", se entiende cauchos en los que se trata de copolímeros o terpolímeros constituidos por al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y, dado el caso, uno o varios de otros monómeros copolimerizables.

10 Frecuentemente, la estabilidad en almacenamiento de dichos cauchos de nitrilo representa un problema. A este respecto, estabilidad en almacenamiento significa que la viscosidad Mooney como criterio importante de especificación de los cauchos de nitrilo se modifica lo menos posible en periodos largos de almacenamiento y en particular también a altas temperaturas tales como las que se presentan en verano.

15 Los cauchos de nitrilo y los procedimientos para la preparación de cauchos de nitrilo son conocidos, véase W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1 y Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, páginas. 255-261. En estas publicaciones se encuentran indicaciones de si se puede mejorar la estabilidad en almacenamiento de los cauchos de nitrilo y, dado el caso, cómo.

20 El documento JP 75,105,746 describe cauchos de nitrilo termoestables que se obtienen realizando la coagulación del látex con una mezcla de dicloruro de estaño y cloruro de calcio. A este respecto, por cada 100 partes en peso de cloruro de calcio se usan 50 partes de dicloruro de estaño. Actualmente, el uso de sales de estaño es problemático por motivos ecológicos, especialmente porque estas sales de estaño pueden encontrarse en el caucho de nitrilo incluso realizándose un lavado meticuloso posterior del caucho de nitrilo. La eliminación de las sales de estaño del agua de lavado también está unida a un gasto de purificación alto y, por ello, no deseado.

25 Del documento JP 76/26.790 se sabe que un látex de caucho de nitrilo se coagula añadiendo cloruro de estroncio, dando como resultado un caucho de nitrilo coagulado con un contenido en estroncio del 1,2 %. Se expone que una pieza moldeada que se fabrica a base de uno de dichos cauchos de nitrilo dispone de unas propiedades claramente mejores que una pieza moldeada correspondiente a base de un caucho de nitrilo que se obtiene del látex mediante coagulación con cloruro de calcio.

30 Según Angew. Makromol. Chem. 1986, 145-146, 161-179, una hidrogenación selectiva de los enlaces dobles originarios de butadieno con la obtención simultánea de uniones triples de los grupos nitrilo constituye una medida muy eficaz para mejorar la estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo. Para muchos usos se desean las modificaciones de propiedades logradas mediante la hidrogenación, pero no para todos. Además, la hidrogenación es costosa y precisa de una serie de etapas de procedimiento adicionales. Además, mediante la hidrogenación se empeoran las temperaturas vítreas en comparación con productos de partida no hidratados. Por este motivo, la hidrogenación no representa para todas las aplicaciones una solución adecuada del problema.

35 El NBR se prepara mediante polimerización en emulsión, obteniéndose primeramente un látex **NBR**. El sólido de NBR se aísla de este látex mediante coagulación. Para la coagulación se usan sales y ácidos. Se sabe que para la coagulación de látices con sales metálicas se necesitan cantidades de electrolitos claramente superiores de iones metálicos monovalentes, por ejemplo en forma de cloruro de sodio, que de iones metálicos polivalentes, por ejemplo en forma de cloruro de calcio, cloruro de magnesio o sulfato de aluminio (Kolloid-Z. 154, 154 (1957)). De Houben - Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, página 484 se sabe, además, que el uso de iones metálicos polivalentes da como resultado "una inclusión más o menos grande del emulsionante en el producto". Según Houben -Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, página 479 "no sólo deben lixivarse de nuevo los electrolitos usados cuidadosamente, sino que el producto listo también debe estar exento de catalizadores y emulsionantes de la preparación. Con sólo restos pequeños de electrolitos se obtienen como resultado piezas 40 prensadas o moldeadas por inyección turbias y sin brillo, se deterioran las propiedades eléctricas y se aumenta la capacidad de absorción de agua del producto finalizado" (cita). En Houben-Weyl no se encuentra, no obstante, ninguna indicación de si influye el procesamiento del látex en su estabilidad en almacenamiento y cómo lo hace.

50 Del documento DD 154 702 se conoce un procedimiento para la copolimerización por radicales de butadieno y acrilnitrilo en emulsión, que se controla mediante un programa de dosificación asistido informáticamente de forma adecuada para los monómeros y los reguladores de peso molecular, tales como, por ejemplo, terc-dodecilmercaptano y se procesa en el caso de los látices obtenidos mediante la coagulación en medio ácido dando caucho sólido. Como ventaja esencial del procedimiento se expone que los jabones de ácidos grasos y/o resínicos que se usan como emulsionantes permanecen en el caucho por el uso de ácidos en la coagulación, y no se eliminan por lixiviación como en otros procedimientos. Para ello, además de la ventaja de unas buenas propiedades del NBR se reclaman especialmente la mejora económica del procedimiento y evitar la carga de las aguas de desecho mediante el emulsionante lixiviado. Para los copolimerizados de butadieno-acrilnitrilo obtenidos con 10-30 % de acrilnitrilo se expone que destacan por unas buenas propiedades de elasticidad y temperatura baja combinadas con una resistencia al hinchamiento aumentada y una procesabilidad ventajosa. De las enseñanzas de esta patente no se 55

recogen medidas que hagan posible influir sobre la estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo.

Del documento JP 27902/73 (solicitud 69 32,322) se sabe que el uso de aminas para la coagulación de látices con sales de magnesio, por ejemplo mediante combinación de dietilentriamina y cloruro de magnesio, se reduce la velocidad de vulcanización y, por lo tanto, puede mejorarse la resistencia al quemado de cauchos de nitrilo. No obstante, no se encuentra ninguna indicación sobre como pueden obtenerse cauchos de nitrilo estables en almacenamiento.

Del documento DE-OS 23 32 096 se sabe que pueden precipitarse cauchos de nitrilo a partir de sus dispersiones acuosas usando metilcelulosa y una sal hidrosoluble de metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio o cinc. Como sal hidrosoluble preferente se usa cloruro de sodio. Como ventaja de este procedimiento se describe que se obtiene un coagulado que está casi exento de componentes extraños tales como emulsionantes, restos de catalizadores y similares, debido a que estas sustancias extrañas se eliminan junto con el agua al separar el coagulado y los restos aún remanentes se eliminan totalmente por lixiviación con agua posteriormente. No se encuentra ninguna mención a la estabilidad en almacenamiento de los cauchos obtenidos de este modo. En el documento DE-OS 24 25 441 se usan como coadyuvantes en la coagulación electrolítico de látices de caucho, en vez de metilcelulosa al 0,1-10 % en peso (con relación al caucho), alquil C₂-C₄-celulosas o hidroxialquilcelulosas hidrosolubles o en combinación con del 0,02 al 10 % en peso (con relación al caucho) de una sal hidrosoluble de metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio o cinc. También aquí se usa como sal hidrosoluble preferente el cloruro de sodio. El coagulado se separa mecánicamente, dado el caso se lava con agua y se elimina el agua restante. También en este documento se expone, que las sustancias extrañas, como en el documento DE-OS 23 32 096, se eliminan con el agua en la separación del coagulado prácticamente totalmente, y los restos aún remanentes se lixivian totalmente mediante el lavado con agua posterior.

En el documento DE-OS 27 51 786 se establece que la precipitación y aislamiento de cauchos a partir de sus dispersiones acuosas se lleva a cabo con una cantidad pequeña de (hidroxi)alquilcelulosa, cuando se usa del 0,02 al 0,25 % en peso de una sal de calcio hidrosoluble. A su vez, se describe como una ventaja que se obtenga mediante este procedimiento un coagulado extremadamente puro que está prácticamente totalmente exento de componentes extraños tales como emulsionantes, restos de catalizadores y similares. Estas sustancias extrañas se eliminan junto con el agua en la separación y los restos aún remanentes pueden eliminarse por lixivarse con agua. También se expone que no puede influirse posteriormente sobre las propiedades de los cauchos aislados que se coagulan con una sal de calcio. Se obtiene más bien un caucho en el que las propiedades de vulcanización no se deterioran y totalmente satisfactorio. Esto se representa como sorprendente, debido a que se observa a menudo una merma de las propiedades del caucho cuando los polímeros se precipitan a partir de dispersiones usando iones metálicos polivalentes tales como iones calcio o aluminio. Como prueba de esto último, consúltese Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, página 484/485. Los cauchos del documento DE-OS 27 51 786 no presentan, por el contrario, retrasos o deterioros, por ejemplo, en la vulcanización prematura y/o en la vulcanización completa.

De ninguno de los documentos DE-OS 23 32 096, DE-OS 24 25 441 y DE-OS 27 51 786 puede deducirse que medidas deben emplearse con el fin de lograr una estabilidad en almacenamiento alta de cauchos de nitrilo.

Tal como para los documentos de patente descritos anteriormente, también es el objetivo del documento DE-OS 30 43 688 reducir en lo posible las cantidades de electrolitos necesarias para la coagulación del látex. Esto se logra según las enseñanzas del documento DE-OS 30 43 688, en el que en la coagulación electrolítica de látices se usan como coadyuvantes, además de los coagulantes inorgánicos, o bien materiales que contienen proteínas de origen vegetal o bien polisacáridos tales como almidón y, dado el caso, compuestos de poliamina hidrosolubles. Como coagulantes inorgánicos se describen preferentemente sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos. Mediante los aditivos especiales se logra una reducción de las cantidades de sal necesarias para una coagulación de látex cuantitativa. Del documento DE-OS 3 043 688 no se deduce ninguna indicación de como puede lograrse una mejora de la estabilidad en almacenamiento mediante la preparación y/o procesamiento del cauchos de nitrilo.

En el documento US-A-4.920.176 se describe y se demuestra con datos experimentales que en la coagulación de un látex de caucho de nitrilo con sales inorgánicas tales como, por ejemplo, cloruro de sodio o cloruro de calcio permanecen en el caucho de nitrilo contenidos muy altos de sodio, potasio y calcio y además también de emulsionantes. Esto, no obstante, no se desea, y con el fin de obtener un caucho de nitrilo lo más puro posible se usa, según las enseñanzas del documento US-A-4.920.176, en la coagulación de látices de caucho de nitrilo, en vez de la sal inorgánica, polímeros catiónicos hidrosolubles. A este respecto se trata por ejemplo de polímeros a base de epiclorhidrina y dimetilamina. Por medio de estos coadyuvantes se logra el objetivo de reducir significativamente en el producto las cantidades de sal remanentes. Los vulcanizados obtenidos de este modo presentan una hinchazón por agua reducida en almacenamiento y una resistencia eléctrica alta. En el documento de patente se reducen las mejoras de propiedad mencionadas de forma cualitativamente pura a un contenido mínimo de cationes remanentes en el producto. No se proporciona una aclaración amplia del fenómeno observado. Tampoco en el documento US-A-4.920.176 se encuentra ninguna mención de si en la preparación y en el procesamiento del caucho de nitrilo puede controlarse la estabilidad en almacenamiento y cómo.

El objetivo del documento EP-A-1 369 436 consiste en proporcionar cauchos de nitrilo con una alta pureza. El procedimiento del documento EP-A-1 369 436 parte de cauchos de nitrilo típicos. En el procedimiento de polimerización

no se expone nada, excepto que la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de sales de ácidos grasos y/o de ácidos resínicos como emulsionantes. En el mismo se incluye la coagulación con ácidos, dado el caso con la adición de precipitantes. Como ácidos pueden usarse todos los ácidos minerales y orgánicos que permiten ajustar el valor de pH deseado. Además pueden usarse precipitantes adicionales, para lo que se mencionan sales alcalinas de ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, cloruro de sodio y sulfato de sodio. A continuación se eliminan por lixiviación los ácidos grasos y resínicos generados mediante la acción del ácido con soluciones acuosas de hidróxido alcalino y el polímero, finalmente, se somete a cizallamiento, hasta que se ajusta una humedad residual inferior al 20 %. En el marco de este cizallamiento se elimina el agua o la humedad residual incluido el contenido de iones presente en la misma y otras sustancias extrañas. El contenido en calcio del producto divulgado en los ejemplos 1 y 2 se encuentra en sólo 4 ó 2 ppm. El documento EP-A-1 369 436 no proporciona ninguna indicación para la preparación de cauchos de nitrilo que presenten una estabilidad en almacenamiento alta.

En los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 y EP-A-0 779 300 se describen respectivamente cauchos de nitrilo a base de un nitrilo insaturado y un dieno conjugado. En conjunto, son todos cauchos de nitrilo, que poseen del 10 al 60 % de nitrilo insaturado y una viscosidad Mooney que se encuentra en el intervalo de 15 a 150 ó según el documento EP-A-0 692 496 de 15 a 65 y todos presentan al menos 0,03 moles de un grupo alquil C₁₂-C₁₆-tio por 100 moles de unidades de monómeros, incluyendo este grupo alquiltio al menos tres átomos de carbono terciario y un átomo de azufre que está unido directamente a al menos uno de los átomos de carbono terciarios. La preparación de los cauchos de nitrilo se realiza en cada caso en presencia de un alquil C₁₂-C₁₆-tiol formado correspondientemente como regulador del peso molecular, que opera como "agente de transferencia de cadena" y por lo tanto como grupo terminal en la construcción de las cadenas poliméricas.

Para los cauchos de nitrilo según el documento EP-A-0 779 300 se expone que poseen una "ΔAN" (AN = nitrilo insaturado) alta de la distribución en la composición del nitrilo insaturado en el copolímero en el intervalo de 3 a 20. El procedimiento para su preparación se diferencia del documento EP-A-0 692 496 en que sólo se usa del 30 al 80 % en peso de la cantidad de monómero para el comienzo de la polimerización y la cantidad restante de monómero restante se dosifica posteriormente sólo cuando se ha obtenido una reacción de polimerización del 20 al 70 % en peso.

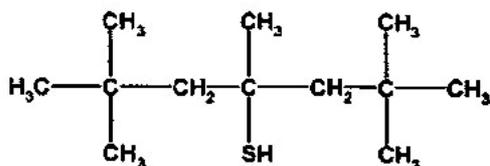
Para los cauchos de nitrilo según el documento EP-A-0 779 301 se expone que presentan del 3 al 20 % en peso de una fracción con peso molecular bajo con un peso molecular numérico promedio M_n inferior a 35.000. El procedimiento para su preparación se diferencia del documento EP-A-0 692 496 en que sólo del 10 al 95 % en peso del alquiltio se añade antes de la polimerización en la mezcla de monómeros y la cantidad restante del alquiltio se dosifica posteriormente sólo cuando se ha obtenido una reacción de polimerización del 20 al 70 % en peso.

En cuanto a la coagulación del látex, en las tres solicitudes de patente EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 y EP-A-0 779 300 se desvela que puede usarse cualquier coagulante. Como coagulantes inorgánicos se mencionan y se usan cloruro de calcio y cloruro de aluminio. El enfoque se encuentra en los cauchos de nitrilo que están esencialmente exentos de halógeno, llevándose a cabo la coagulación del látex en presencia de coadyuvantes tensioactivos no iónicos y con el uso de sales metálicas exentas de halógenos tales como sulfato de aluminio, sulfato de magnesio y sulfato de sodio. Como preferente se indica la coagulación con el uso de sulfato de aluminio o sulfato de magnesio. El caucho de nitrilo esencialmente exento de halógeno obtenido a este respecto posee un contenido de halógeno de como máximo 3 ppm.

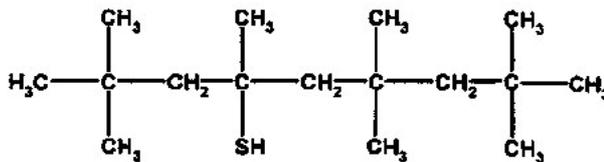
En el ejemplo comparativo 6 del documento EP-A-779 300 o en el ejemplo comparativo 7 del documento EP-A-0 779 301 la coagulación del látex se lleva a cabo con una mezcla de NaCl y CaCl₂, usándose el CaCl₂ en cantidades grandes y siendo la relación de NaCl a CaCl₂ de 1 : 0,75. Con relación al tiempo de quemado y al valor de la tensión al 100 % de alargamiento no se encuentra ninguna diferencia significativa en comparación con los otros ejemplos mencionados en las tablas 12 ó 13 correspondientes.

Para la preparación de cauchos de nitrilo es esencial según los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 y EP-A-0 779 301 que los alquiltios como reguladores del peso molecular se usen en forma de los compuestos 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tiol y 2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonano-4-tiol. A este respecto, se indica claramente que con el uso de terc-dodecilmercaptano, conocido habitual como regulador, se obtienen cauchos de nitrilo con peores propiedades.

2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tiol



2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonano-4-tiol



Para los cauchos de nitrilo preparados en los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 y EP-A-0 779 301 se hace valer que poseen un perfil de propiedades ventajosas, unas buenas propiedades de elaboración de las mezclas de

caucho y se posibilita una contaminación de moldeo baja en el procesamiento. Los vulcanizados obtenidos deben poseer una buena combinación de resistencia a las bajas temperatura y al aceite y disponen de unas buenas propiedades mecánicas. Se hace valer, además, que en la preparación de los cauchos de nitrilo mediante reacciones de polimerización altas superiores al 75 %, preferentemente superiores al 80 %, se puede lograr una alta productividad y también es alta la velocidad de vulcanización en la vulcanización con azufre o peróxidos, en particular en tipos de NBR para el procesamiento mediante moldeo por inyección. Se expone también que los cauchos de nitrilo presentan un tiempo de vulcanización prematura curvo y una alta densidad de reticulación. No se hace ninguna mención sobre las propiedades de estabilidad en almacenamiento en las solicitudes de patente mencionadas.

En conjunto, se establece que hasta la fecha no se ha descrito ningún procedimiento que posibilite la síntesis de cauchos de nitrilo que posean una estabilidad en almacenamiento buena predecible.

El **objetivo de la presente invención** consiste, por lo tanto, en proporcionar cauchos de nitrilo, que dispongan de una buena estabilidad en almacenamiento y que posean simultáneamente, como habitualmente, buenas propiedades de procesamiento, es decir, en buen perfil de vulcanización.

Un **objeto de la presente invención** es un caucho de nitrilo cuyas unidades de repetición contienen al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y, dado el caso, uno o varios de otros monómeros copolimerizables y que

(i) presenta un contenido en calcio de al menos 150 ppm, con relación al caucho de nitrilo, y un contenido en cloro de al menos 40 ppm, con relación al caucho de nitrilo, y

(ii) contiene grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tio- y/o 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tio- y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tio y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tio.

Para la determinación del **contenido de calcio** ha demostrado su eficacia el procedimiento siguiente y se usa en el marco de la invención: Se disuelven 0,5 g de los cauchos de nitrilo mediante incineración seca a 550 °C en crisol de platino con disolución posterior de las cenizas en ácido clorhídrico. Después de una dilución adecuada de la disolución con agua desionizada se determina el contenido en calcio mediante ICP-OES (plasma acoplado inductivamente – espectrometría de emisión óptica) a una longitud de onda de 317,933 nm frente a la solución de calibración ajustada con matriz de ácido. Según la concentración de los elementos en la disolución o la sensibilidad de los aparatos medidores usados, se ajustan las concentraciones de las soluciones de muestra para las longitudes de onda usadas en cada caso al intervalo lineal de la calibración (B. Welz "Atomic Absorption Spectrometry", 2º Ed., Verlag Chemie, Weinheim 1985)

Preferentemente, los cauchos de nitrilo según la presente invención poseen un contenido en calcio de al menos 200 ppm, de modo particularmente preferente de al menos 400 ppm, de modo muy particularmente preferente superior a 500 ppm, especialmente de al menos 600 ppm y de modo especialmente preferente de al menos 800 ppm de calcio, con relación al caucho de nitrilo.

Sorprendentemente, los cauchos de nitrilo según la invención poseen la estabilidad en almacenamiento muy buena deseada y presentan simultáneamente un comportamiento de procesamiento positivo.

Por **estabilidad en almacenamiento** de un caucho se entiende una constancia lo más amplia posible del peso molecular o de la viscosidad Mooney a lo largo de un periodo largo y, especialmente también, a altas temperaturas.

La estabilidad en almacenamiento se determina habitualmente almacenando el caucho de nitrilo no vulcanizado durante un periodo definido a alta temperatura (también denominado almacenamiento de aire caliente) y se determina la diferencia de las viscosidades Mooney antes y después del almacenamiento a alta temperatura. Debido a que la viscosidad Mooney de caucho de nitrilo aumenta habitualmente con el almacenamiento de aire caliente, se obtiene la caracterización de la estabilidad en almacenamiento mediante la diferencia de la viscosidad Mooney después del almacenamiento y la viscosidad Mooney antes del almacenamiento.

Por lo tanto, la estabilidad en almacenamiento se obtiene mediante la fórmula (I) siguiente

$$LS = MV2 - MV1 \quad (I)$$

en la que

MV1 representa el valor de la viscosidad Mooney del caucho de nitrilo y

MV2 representa el valor de la viscosidad Mooney del mismo caucho de nitrilo después de un almacenamiento de 48 horas a 100 °C

La determinación del valor de la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) se realiza en cada caso usando un viscosímetro de discos de cizallamiento según la norma DIN 53523/3 o la norma ASTM D 1646 a 100 °C.

La realización de un almacenamiento de 48 horas del caucho de nitrilo a 100 °C en una cabina de secado con circulación de aire, no modificando el contenido de oxígeno de esta cabina de secado de aire circulante frente al aire normal ha demostrado su eficacia.

- 5 Un caucho de nitrilo es lo suficientemente estable en almacenamiento si la estabilidad en almacenamiento LS máxima es de 5 unidades Mooney. Preferentemente, la LS es inferior a 5 unidades Mooney, de modo particularmente preferente como máximo de 4 unidades Mooney.

Caucho de nitrilo:

Los cauchos de nitrilo según la invención presentan unidades de repetición de al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y, dado el caso, uno o varios de otros monómeros copolimerizables y que contiene

- 10 El dieno conjugado puede ser de cualquier naturaleza. Preferentemente, se usan dienos conjugados (C_4-C_6). Son particularmente preferentes 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno, 1,3-pentadieno o sus mezclas. Son especialmente preferentes el 1,3-butadieno y el isopreno o sus mezclas. Es muy particularmente preferente el 1,3-butadieno.

- 15 Como nitrilo α,β -insaturado puede usarse cualquier nitrilo α,β -insaturado conocido, siendo preferentes los nitrilos (C_3-C_5) α,β -insaturados tales como acrilnitrilo, metacrilnitrilo, 1-cloroacrilnitrilo, etacrilnitrilo o sus mezclas. Es particularmente preferente el acrilnitrilo.

Por lo tanto, un caucho de nitrilo particularmente preferente es un copolímero de acrilnitrilo y 1,3-butadieno.

- 20 Además del dieno conjugado y del nitrilo α,β -insaturado también pueden usarse uno o varios de otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, ácidos mono o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o sus amidas. Dichos cauchos de nitrilo se denomina también, habitualmente, cauchos de nitrilo carboxilados, o de forma abreviada también "XNBR".

Como ácidos mono o dicarboxílicos α,β -insaturados pueden usarse, por ejemplo, ácido fumárico, ácido malénico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico o ácido itacónico. A este respecto, son preferentes el ácido malénico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido itacónico.

- 25 Como ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados se usan, por ejemplo, ésteres alquílicos, ésteres alcoxialquílicos, ésteres hidroxialquílicos o sus mezclas.

- 30 Los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados particularmente preferentes son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo o (met)acrilato de laurilo. Se usa especialmente el acrilato de n-butilo.

Los ésteres alcoxialquílicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados particularmente preferentes son (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de metoxietilo. Se usa especialmente el acrilato de metoxietilo.

Los ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados particularmente preferentes son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

- 35 Como ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados se usan también, por ejemplo, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de epoxi y (met)acrilato de uretano.

Otros monómeros posibles son compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, α -metilestireno y vinipiridina.

- 40 Las proporciones entre dieno conjugado y nitrilo α,β -insaturado en los cauchos de nitrilo según la invención pueden variar en intervalos amplios. La proporción del dieno conjugado o de la suma de los dienos conjugados se encuentra habitualmente en el intervalo del 20 al 95 %, preferentemente en el intervalo del 40 al 90 % en peso, de modo particularmente preferente del 60 al 85 % en peso, con relación al polímero total. La proporción del nitrilo α,β -insaturado o de la suma de nitrilos α,β -insaturados se encuentra habitualmente entre el 5 y el 80 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 60 % en peso, de modo particularmente preferente entre el 15 y el 40 % en peso, con relación al polímero total. Las proporciones del monómero totalizan respectivamente hasta el 100 % en peso.

- 45 Los monómeros adicionales pueden estar presentes en cantidades del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0,1 al 40 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 30 % en peso, con relación al polímero total. En este caso, se reemplazan las proporciones correspondientes del dieno o de los dienos conjugados y/o del nitrilo o los nitrilos α,β -insaturados por la proporción del monómero adicional, totalizando las proporciones de todos los monómeros además respectivamente hasta el 100 % en peso.

- 50 Si se usan como monómeros adicionales ésteres de ácido (met)acrílico, éstos están presentes habitualmente en cantidades del 1 al 25 % en peso.

Si se usan como monómeros adicionales ácidos mono o dicarboxílicos α,β -insaturados, éstos están presentes

habitualmente en cantidades inferiores al 10 % en peso.

El contenido en nitrógeno se determina en los cauchos de nitrilo según la invención según la norma DIN 53 625 según Kjeldahl. Debido al contenido de comonómeros polares, los cauchos de nitrilo son solubles habitualmente en más de un 85 % en peso en metiletilcetona a 20 °C.

- 5 Los cauchos de nitrilo presentan valores de Mooney (ML (1+4 a 100 °C)) de 10 a 150, preferentemente de 20 a 100, unidades Mooney, de modo particularmente preferente de 25 a 60 unidades Mooney. A este respecto se trata del valor MV1 en el sentido de la fórmula (I).

La temperatura de transición vítrea de los cauchos de nitrilo se encuentra en el intervalo de -70 °C a +10 °C, preferentemente en el intervalo de -60 °C a 0 °C.

- 10 Son preferentes los cauchos de nitrilo según la invención que presentan unidades de repetición de acrilnitrilo, 1,3-butadieno y, dado el caso, de uno o varios de otros monómeros copolimerizables. También son preferentes los cauchos de nitrilo que presentan unidades de repetición de acrilnitrilo, 1,3-butadieno y de uno o varios ácidos mono o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o sus amidas, preferentemente unidades de repetición de un éster alquílico de un ácido carboxílico α,β -insaturado, en particular de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, 15 (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo o (met)acrilato de laurilo.

Los cauchos según la invención presentan grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tio, 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tio, 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tio y 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tio.

- 20 También es un **objeto de la presente invención** un procedimiento para preparar cauchos de nitrilo mediante polimerización en emulsión de al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y, dado el caso, uno o varios de otros monómeros copolimerizables, en el que el látex que contiene caucho de nitrilo que se produce primeramente en la polimerización se somete a una coagulación y el caucho de nitrilo coagulado obtenido se lava a continuación, caracterizado porque

- 25 (i) la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de una mezcla que contiene 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tiol, 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tiol, 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tiol y 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tiol,

(ii) el látex que contiene caucho de nitrilo producido mediante la polimerización se somete a una coagulación usando al menos una sal que se selecciona del grupo constituido por sales de aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio,

- 30 (iii) en la coagulación está presente una sal hidrosoluble de calcio y/o el lavado del caucho de nitrilo coagulado se realiza con agua que contiene iones calcio y

(iv) en la polimerización en emulsión, en la coagulación o en el lavado posterior del caucho de nitrilo coagulado está presente una sal a base de cloruro.

Procedimiento para la preparación de los cauchos de nitrilo:

- 35 La preparación de los cauchos de nitrilo se realiza en un procedimiento según la invención mediante polimerización en emulsión.

Como **emulsionantes** pueden usarse sales hidrosolubles de emulsionantes aniónicos o también emulsionantes neutros. Se usan preferentemente emulsionantes aniónicos.

- 40 Como emulsionantes aniónicos pueden usarse ácidos resínicos modificados que se obtienen por medio de la dimerización, desproporcionación, hidrogenación y modificación de mezclas de ácidos resínicos, que contienen los ácidos abiético, neoabiético, palústrico, levopimárico. Un ácido particularmente preferente es el ácido resínico desproporcionado (Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, 6. edición, volumen 31, páginas 345-355).

- 45 Como emulsionantes aniónicos también pueden usarse ácidos grasos. Éstos contienen de 6 a 22 átomos de carbono por molécula. Pueden ser totalmente saturados o también contener uno o varios enlaces dobles en la molécula. Ejemplos de ácidos grasos son ácido caprónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoico, ácido linoleico. Los ácidos carboxílicos habitualmente se basan en aceites o grasas de origen específico tales como, por ejemplo, aceite de ricino, de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de linaza, grasa de coco, aceite palmiste, aceite de colza, aceite de soja, aceite de pescado y sebo vacuno etc. (Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, 6. edición, volumen 13, páginas 75-108). Los ácidos carboxílicos preferentes se derivan 50 de los ácidos grasos de coco y de sebo vacuno y están parcial o totalmente hidrogenados.

Los ácidos carboxílicos de este tipo a base de ácidos resínicos modificados o ácidos grasos se usan como sales hidrosolubles de litio, sodio, potasio y amonio. Son preferentes las sales de sodio y potasio.

Son también emulsionantes aniónicos los sulfonatos, sulfatos y fosfatos que están unidos a un resto orgánico. Como

resto orgánico se consideran compuestos aromáticos alifáticos, aromáticos, alquilados, compuestos aromáticos condensados y compuestos aromáticos puenteados con metileno, pudiendo estar alquilados adicionalmente los compuestos aromáticos puenteados con metileno y condensados. La longitud de las cadenas de alquilo es de 6 a 25 átomos de carbono. La longitud de las cadenas de alquilo unidas a los compuestos aromáticos se encuentra entre 3 y 12 átomos de carbono.

Como sales de litio, sodio, potasio y amonio se usan sulfatos, sulfonatos y fosfatos. Son preferentes las sales de sodio, potasio y amonio.

Ejemplos de sulfonatos, sulfatos y fosfatos de este tipo son laurilsulfato de Na, alquilsulfonato de Na, alquilarilsulfonato de Na, sales de Na de arilsulfonatos puenteados con metileno, sales de Na de naftalensulfonatos alquilados y las sales de Na de naftalensulfonatos puenteados con metileno, que pueden estar también oligomerizados, siendo el grado de oligomerización de 2 a 10. Habitualmente, los ácidos naftalensulfónicos alquilados y los ácidos naftalensulfónicos puenteados con metileno (y dado el caso alquilados) se presentan como mezclas de isómeros, que pueden contener también más de 1 grupo ácido sulfónico (de 2 a 3 grupos ácidos sulfónico) en la molécula. Son preferentes laurilsulfato de Na y la mezcla de alquilsulfonatos de Na con 12 a 18 átomos de carbono, alquilarilsulfonatos de Na, diisobutilenaftalensulfonato de Na, mezclas de polinaftalensulfonatos puenteados con metileno y mezclas de arilsulfonatos puenteados con metileno.

Los emulsionantes neutros se derivan de los productos de adición del óxido de etileno y del óxido de propileno a compuestos con hidrógeno suficientemente ácido. A los mismos pertenecen, por ejemplo, fenol, fenol alquilado y amina alquilada. Los grados de polimerización medios de los epóxidos varían de 2 a 20. Ejemplos de emulsionantes neutros son nonilfenoles etoxilados con 8, 10 y 12 unidades de óxido de etileno. Los emulsionantes neutros no se usan habitualmente solos, sino en combinación con emulsionantes aniónicos.

Son preferentes las sales de Na y K de ácido abiético desproporcionado y de ácido graso de sebo parcialmente hidratado, así como mezclas de los mismos, laurilsulfato de sodio, alquilsulfonato de Na, alquilbencenosulfonato de sodio así como ácidos naftalinosulfónicos puenteados con metileno y alquilados.

Los emulsionantes se usan en una cantidad de 0,2 a 15 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 12,5 partes en peso, de modo particularmente preferente de 1,0 a 10 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

La polimerización en emulsión se realiza usando los emulsionantes mencionados. En caso de que al concluir la polimerización se obtengan látices que debido a una inestabilidad determinada sean propensos a una autoagulación prematura, los emulsionantes mencionados también pueden usarse para estabilizar posteriormente los látices. Esto puede ser particularmente necesario antes de eliminar de monómeros no reaccionados mediante tratamiento con vapor de agua así como antes de un almacenamiento del látex.

El procedimiento según la invención se realiza en presencia de una mezcla, que contiene

- 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tiol,
- 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tiol,
- 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tiol,
- 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tiol.

Esta mezcla de mercaptanos C_{12} es adecuada para la regulación de pesos moleculares del caucho de nitrilo generado. Una descripción detallada de esta mezcla y un procedimiento para su preparación se encuentra en una solicitud de Lanxess Deutschland GmbH presentada en mismo día.

La mezcla mencionada anteriormente para la regulación del peso molecular del caucho de nitrilo se usa en cantidades de 0,05 a 3 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

La dosificación de la mezcla para la regulación del peso molecular se realiza o bien al comienzo de la polimerización o en porciones durante la polimerización, siendo preferente la adición en porciones de todos y cada uno de los componentes de la mezcla de regulación durante la polimerización. Los cauchos según la invención presentan preferentemente en este caso los grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tio, 2,4,4,6,6-penta-metilheptano-2-tio, 2,3,4,6,6-pentametil-heptano-2-tio y 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tio.

Para iniciar la polimerización de emulsión se usan típicamente **iniciadores de polimerización** que se descomponen en radicales. A los mismos pertenecen compuestos que contienen una unidad -O-O- (compuestos peroxo) o una unidad -N≡N- (compuestos azo).

A los compuestos peroxo pertenecen peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato, peroxodifosfato, hidroperóxido, perácidos, ésteres de perácidos, anhídridos de perácidos y peróxidos con dos restos orgánicos. Como sales del

- ácido peroxodisulfúrico y del ácido peroxodifosfórico pueden usarse sales de sodio, potasio y amonio. Hidroperóxidos adecuados son, por ejemplo, t-butilhidroperóxido, cumolhidroperóxido y p-mentanohidroperóxido. Peróxidos adecuados con dos restos orgánicos son peróxido de dibenzoilo, peróxido de 2,4,-diclorobenzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, etc. Compuestos azoicos adecuados son azobisisobutironitrilo, azobisvaleronitrilo y azobisciclohexanonitrilo.
- Peróxido de hidrógeno, hidroperóxido, perácidos, ésteres de perácidos, peroxodisulfato y peroxodifosfato se usan también en combinación con agentes de reducción. Reductores adecuados son sulfonatos, sulfinatos, sulfoxilatos, ditionito, sulfito, metabisulfito, disulfito, azúcar, urea, tiourea, xantogenatos, tioantogenatos, sales de hidrazinio, aminas y derivados de aminas tales como anilina, dimetilánilina, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina.
- Los sistemas iniciadores que están constituidos por un oxidante y un reductor se denominan sistemas rédox. En el uso de sistemas rédox se usan frecuentemente adicionalmente sales de compuestos de metales de transición tales como hierro, cobalto o níquel en combinación con formadores de complejos adecuados tales como etilendiaminetetraacetato de sodio, nitriloacetato de sodio y fosfato de trisodio o difosfato de tetrapotasio.
- Sistemas rédox preferentes son, por ejemplo: 1) peroxodisulfato de potasio en combinación con trietanolamina, 2) peroxodifosfato de amonio en combinación con metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 3) hidroperóxido de p-mentano / formaldehidosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de hierro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato de sodio y fosfato de trisodio; 4) hidroperóxido de cumol / formaldehidosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de hierro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato de sodio y difosfato de tetrapotasio.
- La cantidad de oxidante es de 0,001 a 1 partes en peso con relación a 100 partes en peso de monómero. La cantidad molar de reductor es de entre el 50 % al 500 % con relación a la cantidad molar del oxidante usado.
- La cantidad molar de formador de complejos depende de la cantidad de metal de transición que se usa y es, habitualmente, equimolar con éste.
- Para la realización de la polimerización se dosifican todos los componentes o los componentes por separado del sistema iniciador al comienzo de la polimerización o durante la polimerización.
- Es preferente la adición de todos los componentes o de los componentes por separado del sistema iniciador durante la polimerización. Mediante la adición secuencial se puede controlar la velocidad de reacción.
- El tiempo de polimerización** se encuentra en el intervalo de 5 h a 15 h y depende esencialmente del contenido en acrilnitrilo de la mezcla de monómeros y de la temperatura de polimerización.
- La **temperatura de polimerización** se encuentra en el intervalo de 0 a 30 °C, preferentemente en el intervalo de 5 a 25 °C.
- Para lograr unas **conversiones** que se encuentren en el intervalo del 50 al 90 %, preferentemente en el intervalo del 70 al 85 %, se detiene la polimerización.
- Para ello se añade a la mezcla de reacción un agente de detención. Para ello son adecuados, por ejemplo, ditiocarbamato de dimetilo, nitrito de sodio, mezclas de ditiocarbamato de dimetilo y nitrito de sodio, hidrazina e hidroxilamina y las sales derivadas de los mismos tales como sulfato de hidrazinio y sulfato de hidroxiamonio, dietilhidroxilamina, diisopropilhidroxilamina, sales hidrosolubles de hidroquinona, ditionito de sodio, fenil- α -naftalinamina y fenoles aromáticos tales como tercbutilbrenzcatecol o fenotiazina.
- La **cantidad de agua** que se usa en la polimerización en emulsión se encuentra en el intervalo de 100 a 900 partes en peso, preferentemente en el intervalo de 120 a 500 partes en peso, de modo particularmente preferente en el intervalo de 150 a 400 partes en peso de agua, con relación a 100 partes en peso de mezcla de monómeros.
- En la polimerización en emulsión pueden añadirse sales en fase acuosa para reducir la viscosidad durante la polimerización, para ajustar el valor del pH y para tamponar el valor de pH. Para ello se usan habitualmente sales de metales monovalentes en forma de hidróxido de potasio y sodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, cloruro de litio, cloruro de sodio y cloruro de potasio. Son preferentes hidróxido de sodio y de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, cloruro de litio, de sodio y de potasio. Las cantidades de estos electrolitos se encuentran en el intervalo de 0 a 1 parte en peso, preferentemente de 0 a 0,5 partes en peso con relación a 100 partes en peso de mezcla de monómeros. La adición de una sal que contiene cloruro durante la polimerización en emulsión es necesario si o bien en la coagulación posterior o bien en el lavado posterior del caucho de nitrilo coagulado se debe usar una sal que contiene cloruro (característica (iv) del procedimiento según la invención).
- La polimerización puede realizarse en modo discontinuo o también en continuo en una cascada de recipientes con agitación.
- Para lograr un desarrollo de la polimerización regular se usa al comienzo de la polimerización sólo una parte del sistema iniciador y el resto se dosifica posteriormente durante la polimerización. Habitualmente, la polimerización se inicia con del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 30 al 50 % en peso, de la cantidad total de iniciador. También es posible la dosificación posterior de los componentes del sistema iniciador por separado.

Si se desea preparar productos químicamente homogéneos, se dosifica posteriormente acrilnitrilo o butadieno, si la composición se encuentra fuera de la relación azeotrópica de butadieno/acrilnitrilo. Preferentemente, una dosificación posterior para los tipos de NBR con acrilnitrilo se mantiene del 10 al 34 y para los tipos con del 40 al 50 % de acrilnitrilo (W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1) del caso. La dosificación posterior se realiza, tal como, por ejemplo, se indica en el documento DD 154 702, preferentemente controlada por ordenador sobre la base de un programa de cálculo.

Para eliminar los monómeros que no han reaccionado y los componentes volátiles, el látex detenido se somete a una destilación de vapor. A este respecto, se usan temperaturas en el intervalo de 70 °C a 150 °C, reduciéndose la presión a temperaturas <100 °C.

Antes de la retirada de los componentes volátiles, se puede realizar la estabilización del látex con emulsionante. Para ello se usan convenientemente los emulsionantes mencionados anteriormente en cantidades del 0,1 al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2,0 % en peso con relación a 100 partes del caucho de nitrilo.

Coagulación del látex:

Antes de, o durante, la coagulación del látex pueden añadirse al látex uno o varios **agentes de envejecimiento**. Para ello son adecuados agentes de envejecimiento fenólicos, amínicos y también de otro tipo.

Los agentes de envejecimiento fenólicos adecuados son fenoles alquilados, fenol estirenizado, fenoles con impedimento estérico tales como 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT), 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, fenoles estéricamente impedidos que contienen grupos éster, fenoles estéricamente impedidos que contienen grupos tioéter, 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol) (BPH) y tiobisfenoles impedidos estéricamente.

En el caso de que una coloración del caucho no tenga importancia, se usan también agentes de envejecimiento amínicos, por ejemplo .

mezclas de diaril-p-fenilendiaminas (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil- α -naftilamina (PAN), fenil- β -naftilamina (PBN), preferentemente los que sean a base de fenilediamina. Ejemplos de fenilediaminas son N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD), N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilendiamina (7PPD), N,N'-bis-1,4-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD) etc.

A los agentes de envejecimiento restantes pertenecen fosfitos tales como tris-(nonilfenil)fosfito, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), 2-mercaptobencimidazol (MBI), metil-2-mercaptobencimidazol (MMBI), cincmetilmercaptobencimidazol (ZMMBI). Los fosfitos se usan, en general, en combinación con agentes de envejecimiento fenólicos. TMQ, MBI y MMBI se usan sobre todo para tipos NBR que se vulcanizan peroxidicamente.

Para la coagulación se usa el látex con un valor de pH de al menos 6, preferentemente > 6. Dado el caso, este valor de pH se ajusta añadiendo una base, preferentemente amoníaco o hidróxido de sodio o de potasio.

La coagulación se realiza con la adición de al menos una sal seleccionada del grupo constituido por sales de aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio.

Como aniones de estas sales se usan habitualmente aniones mono o divalentes. Son preferentes halogenuro, de modo particularmente preferente cloruro, nitrato, sulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, formiato y acetato.

Son adecuados, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sulfato de aluminio, sulfato de potasio y aluminio (alumbre de potasio), sulfato de potasio y aluminio (alumbre de sodio), acetato de sodio, acetato de calcio y formiato de calcio.

Es importante para el contenido de calcio especial de los cauchos de nitrilo según la invención que o bien en la coagulación de látex está presente al menos una sal de calcio hidrosoluble o bien, en caso de que este no sea el caso, los lavados posteriores del caucho de nitrilo coagulado se realicen con la adición de agua no desionizada y, por lo tanto, que contenga iones calcio.

Siempre que se use una sal de calcio hidrosoluble para la coagulación del látex, el cloruro de calcio es preferente.

La concentración de la solución de una o varias sales seleccionadas del grupo constituido por sales de aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio es del 3 al 30 % en peso. Para la preparación de la solución salina se usa preferentemente agua que contiene iones calcio.

La cantidad total de sales seleccionadas del grupo constituido por sales de aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio necesaria para la coagulación del látex es del 0,5 al 200 % en peso, preferentemente del 0,8 al 80 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 50 % en peso, con relación a 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

Además de al menos una sal seleccionada del grupo definido anteriormente, para la coagulación se pueden usar también **coadyuvantes de precipitación**. Como coadyuvantes de precipitación se consideran, por ejemplo, polímeros hidrosolubles. Éstos son no iónicos, aniónicos o catiónicos.

5 Ejemplos de coadyuvantes de precipitación poliméricos no iónicos son celulosa modificada tal como hidroxialquilcelulosa o metilcelulosa y aductos de óxido de etileno y óxido de propileno en compuestos con hidrógeno ácido. Ejemplos de compuestos con hidrógeno ácido son: ácidos grasos, azúcares tales como sorbitol, glicéridos de mono- y di(ácido graso), fenol, fenoles alquilados, condensados de (alquil)fenol/formaldehído etc. Los productos de adición de óxido de etileno y óxido de propileno en estos compuestos pueden formarse estáticamente y de forma bloqueada. De estos productos son preferentes para los que disminuye la solubilidad al aumentar la temperatura. Las temperaturas de turbidez características se encuentran en el intervalo de 0 a 100 °C, en particular en el intervalo de 20 a 70 °C.

10 Ejemplos de coadyuvantes de precipitación poliméricos aniónicos son los homo- y copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, etc. Es preferente la sal de sodio del ácido poliacrílico.

Los coadyuvantes de precipitación poliméricos catiónicos se basan habitualmente en poliaminas y en homo- y copolímeros de la (met)acrilamida. Son preferentes las polimetacrilamidas y las poliaminas, en particular a base de epiclorhidrina y dimetilamina.

15 Las cantidades de coadyuvantes de precipitación poliméricos son de 0,01 a 5 partes en peso, preferente de 0,05 a 2,5 partes en peso sobre 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

20 También es posible el uso de otros coadyuvantes de precipitación. Debe indicarse, no obstante, que es posible realizar sin problemas el procedimiento según la invención con el éxito deseado en presencia de coadyuvantes adicionales y, a este respecto, en particular en presencia de alquil C₁-C₄-celulosas, hidroxialquilcelulosas, materiales de tipo proteico de origen vegetal o polisacáridos, tales como, por ejemplo, almidón o compuestos poliamínicos hidrosolubles.

El látex que se usa para la coagulación posee de forma adecuada una **concentración de sólidos** en el intervalo del 1 % al 40 %, preferentemente en el intervalo del 5 % al 35 % y de modo particularmente preferente en el intervalo del 15 al 30 % en peso.

25 La coagulación del látex se realiza en un intervalo de temperatura de 10 a 100 °C. Preferentemente, la coagulación del látex se realiza a una temperatura de 20 a 90 °C.

La coagulación del látex puede realizarse de forma continua o discontinua, preferentemente se opera de forma continua.

Lavado del caucho de nitrilo coagulado:

30 Después de la coagulación, el caucho de nitrilo se encuentra habitualmente en forma de las denominadas granzas. El lavado del NBR coagulado se denomina también, por lo tanto, lavado de la granza. Para el lavado de esta granza coagulada puede usarse agua desionizada (también denominada „DW“) o agua no desionizada (también denominada „BW“). Siempre que para la coagulación del látex con al menos una sal seleccionada del grupo definido anteriormente de sales no esté presente ninguna sal de calcio, se usa para el lavado del caucho de nitrilo coagulado agua no desionizada y, por lo tanto, que contiene iones calcio.

35 El lavado se realiza a una temperatura en el intervalo de 15 a 90 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 80 °C.

La cantidad de agua de lavado es de 0,5 a 20 partes en peso, preferentemente de 1 a 10 partes en peso y de modo particularmente preferente de 1 a 5 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del caucho de nitrilo.

40 Preferentemente, las granzas de caucho de nitrilo se someten a un lavado de varias etapas, eliminándose el agua parcialmente de las granzas de caucho de nitrilo entre las etapas de lavado individuales. La humedad residual de las granzas entre las etapas de lavado individuales se encuentra en el intervalo del 5 al 50 %, preferentemente en el intervalo del 7 al 25 % en peso. El número de las etapas de lavado es habitualmente de 1 a 7, preferentemente de 1 a 3. El lavado se realiza en forma continua o discontinua. Preferentemente se usa un procedimiento de varias etapas en continuo, siendo preferente para una manipulación cuidadosa con agua un lavado en contracorriente.

Eliminación del agua y secado:

50 Después de concluir el lavado se ha demostrado como eficaz eliminar el agua de las granzas de caucho de nitrilo. Esto se realiza habitualmente en dos etapas. En la primera etapa se elimina previamente el agua de las granzas de caucho mecánicamente. En la segunda etapa se evapora el agua remanente. Tanto la eliminación previa del agua como también el secado se realizan preferentemente en continuo. Para la eliminación de agua mecánica previa son adecuados coladores-tornillos sin fin, en los que el agua se elimina lateralmente a través de rendijas del colador mediante compresión o tornillos sin fin, en los que la eliminación mecánica del agua se realiza contra la corriente del producto (principio de Welding).

Puede influirse sobre el ajuste del contenido de cationes remanente en el caucho de nitrilo adicionalmente y cuando

se desee mediante el grado de la eliminación de agua mecánica previa. Esto se realiza especialmente cuando se usa un **denominado lavado ineficiente**. Un lavado eficiente proporciona ya el contenido de cationes adecuado. La cantidad de agua después de la eliminación de agua previa mecánica se encuentra en el intervalo del 5 al 25 % en peso. Para el ajuste de la mezcla de cationes remanente en el producto ha dado buen resultado que el contenido de agua después de la eliminación de agua mecánica previa sea del 5 al 15 % en peso, en particular del 5 al 10 % en peso.

El secado del caucho de nitrilo al que se ha eliminado previamente el agua se realiza en un secador de lecho fluidizado o en un secador de placas. Las temperaturas en el secado se encuentran entre 80 y 150 °C. Es preferente un secado con un programa de temperatura, reduciéndose alrededor del final del proceso de secado la temperatura.

Sorprendentemente, los cauchos de nitrilo según la invención que presentan el contenido indicado especialmente de calcio y de cloro poseen la estabilidad en almacenamiento LS alta de una máximo de 5 unidades Mooney deseada. La alta estabilidad en almacenamiento tiene ya durante el secado del caucho de nitrilo consecuencias positivas, ya que si no en este secado ya tendría lugar involuntariamente un envejecimiento determinado del caucho. Mediante la alta estabilidad en almacenamiento se facilita el ajuste de una viscosidad Mooney objetivo predeterminada. Para ello se reduce la cantidad de caucho de nitrilo no calculada en la memoria descriptiva. Además, a partir de la alta estabilidad en almacenamiento se obtiene como resultado una reducción de las reclamaciones que pueden surgir mediante la modificación de la viscosidad Mooney en tiempos prolongados de almacenamiento y de transporte. Los cauchos según la invención son adecuados para la preparación reproducible de mezclas vulcanizadas. Las piezas moldeadas que pueden obtenerse por vulcanización se destacan, por lo tanto, también por un perfil de propiedades mecánicas y físicas reproducibles.

Un objeto de la invención es, por lo tanto, también el uso de cauchos de nitrilo según la invención para la preparación de mezclas vulcanizadas que contienen al menos un caucho de nitrilo según la invención, al menos un reticulante y, dado el caso, otros aditivos.

La preparación de estas mezclas vulcanizadas se realiza mezclando al menos un caucho de nitrilo según la invención, al menos un reticulante y, dado el caso, otros aditivos.

Como reticulantes se consideran, por ejemplo, reticulantes peroxídicos tales como peróxido de bis(2,4-diclorobencilo), peróxido de di-benzoilo, peróxido de bis(4-clorobenzoilo), 1,1-bis-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, perbenzoato de terc-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxi)-buteno, peroxinonilvalerato de 4,4-di-terc-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano, peróxido de terc-butilcumilo, 1,3-bis(t-butilperoxi-isopropil)-benceno, peróxido de di-t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexino-3.

Puede ser ventajoso, además de estos reticulantes peroxídicos usar además otros aditivos, con cuya ayuda puede aumentarse en rendimiento de reticulación: Para ello son adecuados, por ejemplo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, trimetilato de trialilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de Zn, dimetacrilato de Zn, 1,2-polibutadieno o N,N'-m-fenilendimaleinimida.

La cantidad total del o de los reticulantes se encuentra habitualmente en el intervalo de 1 a 20 phr (partes por cien), preferentemente en el intervalo de 1,5 a 15 phr y de modo particularmente preferente en el intervalo de 2 a 10 phr, con relación al caucho de nitrilo.

Como reticulantes pueden usarse también azufre en forma elemental soluble o insoluble o donantes de azufre.

Como donantes de azufre se consideran por ejemplo disulfuro de dimorfolilo (DTDM), 2-morfolinoditiobenzotiazol (MBSS), disulfuro de caprolactama, tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT) y disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD).

También para la vulcanización de azufre de los cauchos de nitrilo según la invención es posible usar además otros aditivos, con cuya ayuda puede aumentarse el rendimiento de reticulación. Básicamente, no obstante, la reticulación puede realizarse también únicamente con azufre o donantes de azufre.

Por el contrario, no obstante, la reticulación de los cauchos de nitrilo según la invención puede realizarse sólo en presencia de los aditivos mencionados anteriormente, es decir, sin adición de azufre elemental o de donantes de azufre.

Como aditivos con cuyo uso puede aumentarse el rendimiento de reticulación, son adecuados, por ejemplo, ditiocarbamatos, tiuramos, tiazoles, sulfenamidas, xantogenatos, derivados de guanidina, caprolactamas y derivados de tioureas.

Como ditiocarbamatos pueden usarse, por ejemplo: Dimetilditiocarbamato de amonio, dietilditiocarbamato de sodio (SDEC), dibutilditiocarbamato de sodio (SDBC), dimetilditiocarbamato de cinc (ZDMC), dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC), dibutilditiocarbamato de cinc (ZDBC), etilfenilditiocarbamato de cinc (ZEPC), debencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), pentametilenditiocarbamato de cinc (Z5MC), dietilditiocarbamato de telurio, dibutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel y diisonilditiocarbamato de cinc.

Como tiuram pueden usarse, por ejemplo: Disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), disulfuro de dimetildifeniltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram y disulfuro de tetraetiltiuram (TETD). Como tiazoles pueden usarse, por ejemplo: 2-mercaptobenzotiazol (MBT), disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), cinc-mercaptobenzotiazol (ZMBT) y cobre-2-mercaptobenzotiazol.

- 5 Como derivados de sulfenamida pueden usarse, por ejemplo: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS), N,N'-diciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (DCBS), 2-morfolinotiobenzotiazol (MBS), N-oxidietilentiocarbamil-N-terc-butilsulfenamida y oxidietilentiocarbamil-N-oxietilensulfenamida.

Como xantogenatos pueden usarse, por ejemplo: dibutilxantogenato de sodio, isopropildibutilxantogenato de cinc y dibutilxantogenato de cinc.

- 10 Como derivados de guanidina pueden usarse, por ejemplo: Difetilguanidina (DPG), di-o-tolilguanidina (DOTG) y o-tolilbiguanida (OTBG).

Como ditiofosfatos pueden usarse, por ejemplo: dialquilditiofosfatos de cinc (longitud de cadena de los restos alquilo de C₂ a C₁₆), dialquilditiofosfatos de cobre (longitud de cadena de los restos alquilo de C₂ a C₁₆) y polisulfuro de ditiofosforilo.

- 15 Como caprolactama puede usarse, por ejemplo ditio-bis-caprolactama.

Como derivados de tiourea pueden usarse, por ejemplo, N,N'-difeniltiourea (DPTU), dietiltiourea (DE-TU) y etilentiourea (ETU).

También son adecuados como aditivos, por ejemplo: diamindiisocianato de cinc, hexametilentetramina, 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno y disulfanos cíclicos.

- 20 Los aditivos mencionados como también los reticulantes pueden usarse tanto individualmente como también en mezclas. Se usan preferentemente las sustancias siguientes para la reticulación de los cauchos de nitrilo: azufre, 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, dibencilditiocarbamato de cinc, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, dialquilditiofosfato de cinc, disulfuro de dimorfolilo, dietilditiocarbamato de teluor, dibutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de cinc y ditio-bis-caprolactama.

- 25 Los reticulantes y los aditivos mencionados anteriormente pueden usarse en cantidades de aproximadamente 0,05 a 10 phr, preferentemente de 0,1 a 8 phr, en particular de 0,5 a 5 phr (dosificación individual, en cada caso con relación a la sustancia activa).

- 30 Para la reticulación con azufre según la invención tiene sentido también, dado el caso, adicionalmente a los reticulantes y a los aditivos mencionados anteriormente usar también otras sustancias inorgánicas u orgánicas: óxido de cinc, carbonato de cinc, óxido de plomo, óxido de magnesio, ácidos grasos orgánicos saturados o insaturados y sus sales de cinc, polialcohol, aminoalcoholes tales como, por ejemplo, trietanolamina y aminas tales como, por ejemplo, dibutilamina, diciclohexilamina, ciclohexiletilamina y polieteramina.

- 35 Además pueden usarse también retardantes de la vulcanización. A ellos pertenecen la ciclohexiltioftalimida (CTP), N,N'-dinitrosopentametilentetramina (DNPT), el anhídrido de ácido ftálico (PTA) y la difenilnitrosamina. Es preferente la ciclohexiltioftalimida (CTP).

Además de la adición del o de los reticulantes, el caucho de nitrilo según la invención puede mezclarse también con otros aditivos de caucho habituales.

- 40 Éstos incluyen, por ejemplo, las sustancias típicas y las sustancias suficientemente conocidas por el experto como cargas, activadores de cargas, protectores contra el ozono, protectores contra el envejecimiento, antioxidantes, coadyuvantes de procesamiento, aceites diluyentes, plastificantes, materiales de refuerzo y agentes de desmoldeo.

Como **cargas** pueden usarse, por ejemplo, hollín, ácido silícico, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de hierro, hidróxido aluminio, hidróxido de magnesio, silicato de aluminio, tierra de diatomeas, talco, caolín, bentonita, nanotubos de carbono, teflón (éste último preferentemente en forma de polvo) o silicatos.

- 45 Como **activadores de cargas** se consideran en particular silanos orgánicos, tales como, por ejemplo, viniltrimetiloxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletioxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano u (octadecil)metildimetoxisilano. Otros activadores de carga representan, por ejemplo, sustancias tensioactivas tales como trietanoamina y etilenglicol con pesos moleculares de 74 a 10 000 g/mol. La cantidad de activadores de cargas es habitualmente de 0 a 10 phr, con relación a 100 phr del caucho de nitrilo.

- 50 Como **protectores contra el envejecimiento** pueden añadirse mezclas vulcanizada de cualquier producto de los y descritos con relación a la coagulación de látex en la presente solicitud. Se usan habitualmente en cantidades de

aproximadamente 0 a 5 phr, preferentemente de 0,5 a 3 phr, con relación a 100 phr del caucho de nitrilo.

Como **agentes de desmoldeo** se consideran, por ejemplo: Ácidos oleosos o grasos saturados o parcialmente insaturados y sus derivados (ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos, alcoholes de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos) que preferentemente se usan como componentes de mezcla, además productos que pueden aplicarse sobre la superficie del molde, tales como, por ejemplo, productos a base de compuestos de silicio de bajo peso molecular, productos a base de fluoropolímeros y productos a base de resinas fenólicas.

Los agentes de desmoldeo se usan como componentes de mezcla en cantidades de aproximadamente 0 a 10 phr, preferentemente de 0,5 a 5 phr, con relación a 100 phr del caucho de nitrilo.

También es posible el refuerzo con portadores de resistencia (fibras) de vidrio, según las instrucciones del documento US-A-4.826.721 así como el refuerzo mediante panas, tejidos, fibras de poliamidas alifáticas y aromáticas (Nylon®, Aramid®), poliésteres y productos de fibra natural.

Un objeto de la invención es también un procedimiento para preparar piezas moldeadas a base de al menos un caucho de nitrilo según la invención caracterizado porque la mezcla vulcanizada descrita previamente se vulcaniza en un procedimiento de moldeo, preferentemente usando un procedimiento de moldeo por inyección.

Un objeto de la invención es, por lo tanto, también la pieza moldeada especial que se puede obtener mediante el procedimiento de vulcanización mencionado anteriormente.

Por medio de este procedimiento se pueden preparar una multiplicidad de piezas moldeadas, como por ejemplo, una junta, una tapa, una manguera o una membrana. En particular, los cauchos de nitrilo con la cifra especial de iones según la invención son adecuados para la fabricación de una junta anular, una junta plana, un anillo retén, un manguito de obturación, una tapa de obturación, una tapa de protección contra el polvo, una junta de conector, una manguera de aislamiento térmico (con o sin adición de PVC), una manguera de refrigerador de aceite, una manguera de absorción de aire, una manguera de servodirección o una membrana de bomba.

Alternativamente a la fabricación directa de piezas moldeadas a base del caucho de nitrilo según la invención es posible que a la preparación del caucho de nitrilo según la invención también se añada o (i) solamente una reacción de metátesis o (ii) una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior o (iii) solamente una hidrogenación. Estas reacciones de metátesis o de hidrogenación son ambas suficientemente conocidas por el experto y se describen en la bibliografía.

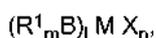
La metátesis es conocida, por ejemplo, de los documentos *WO-A-02/100941 y WO-A-02/100905.

Una hidrogenación puede realizarse usando catalizadores de hidrogenación homogéneos y heterogéneos. También es posible llevar a cabo la hidrogenación in situ, es decir, en el mismo recipiente de reacción, en el que, dado el caso, se realiza previamente la degradación por metátesis y se aísla el caucho de nitrilo degradado sin necesidad. El catalizador de hidrogenación se añade sencillamente al recipiente de reacción.

Los catalizadores que se usan están basados habitualmente en rodio, rutenio o titanio, pueden usarse también, no obstante, platino, iridio, paladio, renio, rutenio, osmio, cobalto o cobre como metal o sino preferentemente en forma de compuestos metálicos (véanse, por ejemplo, los documentos US-A-3.700.637, DE-A-25 39 132, EP-A- 0 134 023, DE-OS- 35 41 689, DE-OS- 35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-OS- 35 29 252, DE-OS- 34 33 392, US-A-4.464.515 y US-A-4.503.196).

Catalizadores y disolventes adecuados para una hidrogenación en fase homogénea se describen más adelante y son también conocidos de los documentos DE-A-25 39 132 y EP-A-0 471 250.

La hidrogenación selectiva puede lograrse, por ejemplo, en presencia de catalizadores que contienen rodio o rutenio. Puede usarse, por ejemplo, un catalizador de la fórmula general



en la que M es rutenio o rodio, R^1 son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_4-C_8 , un grupo arilo C_6-C_{15} o un grupo aralquilo C_7-C_{15} . B es fósforo, arsénico, azufre o un grupo sulfóxido $S=O$, X es hidrógeno o un anión, preferentemente halógeno y de modo particularmente preferente cloro o bromo, l es 2,3 ó 4, m es 2 ó 3 y n es 1,2 ó 3, preferentemente l es 1, 2 ó 3. Catalizadores preferentes son cloruro de tris-(trifenilfosfina)-rodio(I), cloruro de tris(trifenilfosfina)-rodio(III) y cloruro de tris(dimetilsulfoxido)-rodio(III), así como hidruro de tetrakis(trifenilfosfina)-rodio de la fórmula $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ y los compuestos correspondientes en los que se reemplaza la trifenilfosfina total o parcialmente por triciclohexilfosfina. El catalizador puede usarse en pequeñas cantidades. Es adecuada una cantidad en el intervalo del 0,01-1 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,03-0,5 % en peso y de modo particularmente preferente en el intervalo de 0,1-0,3 % en peso, con relación al peso del polímero.

Habitualmente tiene sentido usar el catalizador junto con un cocatalizador que sea un ligando de la fórmula $R^1_m B$, en el que R^1 , m y B tienen los significados indicados anteriormente para el catalizador. Preferentemente, m es igual a 3, B es

fósforo y los restos R¹ pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, se trata de cocatalizadores con restos triarilo, tricicloalquilo, triarilo, triaralquilo, diarilmonoalquilo, diarilmonocicloalquilo, dialquilmonoarilo, dialquilmonocicloalquilo, diciticloalquilmonoarilo o diciticloalquilmonoarilo.

5 Ejemplos de cocatalizadores se encuentran, por ejemplo, en el documento US-A-4.631.315. el cocatalizador preferente es la trifenilfosfina. El cocatalizador se usa preferentemente en cantidades que se encuentran en el intervalo del 0,3 al 5 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 4 % en peso, con relación al caucho de nitrilo que se va hidrogenar. Preferentemente, la relación en peso entre el catalizador que contiene rodio y el cocatalizador se encuentra en el intervalo de 1:3 a 1:55, de modo particularmente preferente en el intervalo de 1:5 a 1:45. Con relación a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que se va a hidrogenar, se usan de modo adecuado de 10 0,1 a 33 partes en peso de cocatalizador, preferentemente de 0,5 a 20 y de modo muy particularmente preferente de 1 1 a 5 partes en peso, especialmente más de 2 pero menos de 5 partes de cocatalizador con relación a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que se va a hidrogenar.

15 La realización práctica de esta hidrogenación es suficientemente conocida por el experto del documento US-A-6.683.136. Se realiza habitualmente manteniendo el caucho de nitrilo que se va a hidrogenar en un disolvente tal como tolueno o monoclorobenceno a una temperatura que se encuentra en el intervalo de 100 a 150 °C y a una presión en el intervalo de 5.000 a 15.000 kPa durante 2 a 10 h con hidrógeno.

Por hidrogenación se entiende, en el marco de la presente invención una reacción de los enlaces dobles presentes en caucho de nitrilo de partida de al menos el 50 %, preferentemente del 70 al 100 %, de modo particularmente preferente del 80 al 100 %.

20 En el uso de catalizadores heterogéneos se trata habitualmente de catalizadores soportados sobre la base de paladio que se portan, por ejemplo, sobre carbón, ácido silícico, carbonato de calcio o sulfato de bario.

25 Los cauchos de nitrilo, dado el caso hidrogenados, que se obtienen tras la reacción de metátesis y/o de hidrogenación de los cauchos de nitrilo según la invención pueden introducirse en las composiciones de vulcanización de forma análoga a los cauchos de nitrilo según la invención y se usan para la preparación de vulcanizados y piezas moldeadas a base de dichos vulcanizados. Éstos cauchos de nitrilo dado el caso hidratados presentan viscosidades Mooney (ML (1+4 a 100 °C)) d e 1 a 50, preferentemente de 1 a 40 unidades Mooney.

Ejemplos

I Preparación de látices de NBR A, B, C

30 La preparación de los látices de NBR usados en las series de ejemplos 1) a 5) A, B y C se realiza según la receta base indicada en la tabla, indicándose los materiales de partida totales en partes en peso con relación a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros. La tabla 1 indica también las condiciones de polimerización correspondientes

Tabla 1:

Nº de látex	A	B	C
Butadieno	73	81	56
Acrlitrilo	27	12,5/6,5	44
Cantidad de agua total	190	180	170
Erkantol [®] BXG ¹⁾	3,69	3,69	3,69
Baykanol [®] PQ ²⁾	1,10	1,10	1,10
Sal de K del ácido graso de coco	0,73	0,73	0,73
KOH	0,05	0,05	0,05
t-DDM ³⁾	0,24/0,24	0,27/0,15/0,06	0,5/0,2
Peroxodisulfato de potasio ⁴⁾	0,39/0,19	0,45/0,20	0,27
Tris-(α-hidroxi-etil)-amina ⁵⁾	0,57	0,61	0,15
Ditionito de sodio ⁶⁾	1,20	1,20	1,20

(continuación)			
Hidróxido de potasio	1,28	1,28	1,28
Vulkanox® KB⁷⁾	1,25	1,25	1,25
Temperatura de polimerización [°C]	17	18	20
Reacción de polimerización [%]	75	75	74,5
Tiempo de polimerización [h]	11	15	7,5
Acrilnitrilo	27	12,5/6,5	44
Cantidad de agua total	190	180	170
¹⁾ Sal de sodio de ácidos naftalenosulfónicos mono y disulfonados que contienen restos de oligómeros de isobutileno (Erkantol® BXG) ²⁾ Sal de sodio de sulfonato de metilen-bis-naftaleno (Baykanol® PQ; Lanxess Deutschland GmbH) ³⁾ t-DDM: (dodecilmercaptano terciario); Lanxess Deutschland GmbH ⁴⁾ N° de pedido de Aldrich: 21,622-4 ⁵⁾ N° de pedido de Aldrich: T5,830-0 ⁶⁾ N° de pedido de Aldrich: 15,795-3 ⁷⁾ 2,6-Di-terc-butil-p-cresol; Lanxess Deutschland GmbH			

Si en la tabla 1 anterior se indica en una de las columnas para el caucho de nitrilo A, B y C más de un valor, significa que la cantidad total del material de partida correspondiente no se ha dosificado en una porción, sino que se realiza una dosificación posterior (una o dos). Las reacciones en las que se realiza esta dosificación posterior se indican a continuación.

5

La preparación de látices NBR se realiza de forma discontinua en un autoclave de 2 m³ con agitador. En las reacciones del autoclave se usan en cada caso 350 kg de la mezcla de monómero y una cantidad total de agua de 700 kg. De esta cantidad de agua se disponen 650 kg con los emulsionantes (Erkantol® BXG, Baykanol® PQ y sal K del ácido graso de coco) e hidróxido de sodio en el autoclave y se lava con corriente de nitrógeno. A continuación se añaden los monómeros a los que se ha eliminado la estabilización y el primer regulador de peso molecular t-DDM en la cantidad parcial indicada en la tabla 1 y el reactor se cierra. Tras la termostatación del contenido del reactor se inicia la polimerización añadiendo solución acuosa de tris-(α -hidroxi-etil)-amina y de peroxodisulfato de potasio (para A y B la primera cantidad parcial tal como se indica en la tabla 1).

10

El procedimiento de polimerización se sigue mediante determinación gravimétrica de la conversión. Para una reacción de polimerización del 15 % se dosifican posteriormente para A y B las cantidades restantes de peroxodisulfato de potasio y para A la cantidad restante de t-DDM. Para lograr las conversiones indicadas en la tabla 1 se detuvo la polimerización añadiendo una solución acuosa de ditionito de sodio e hidróxido de potasio. Los monómeros que no han reaccionado y los restantes componentes volátiles se eliminaron mediante destilación con vapor de agua.

15

Para el látex B se realizó la adición de un total de 19 partes en peso de acrilnitrilo de forma escalonada: Se dispusieron en el reactor 12,5 partes en peso de acrilnitrilo, otras 6,5 partes en peso se dosificaron posteriormente para una conversión del 35 %. La adición de t-DDM también se realizó para el látex B de forma escalonada: Se dispusieron 0,27 partes en peso de t-DDM en el reactor, se dosificaron posteriormente 0,15 partes en peso al 20 % de conversión y se dosificaron posteriormente 0,06 partes en peso al 40 % de conversión.

20

En el látex C también se realizó la adición de t-DDM de forma escalonada: Se dispusieron 0,5 partes en peso de t-DDM en el reactor, se dosificaron 0,2 partes en peso al 15 % de conversión.

25

Los látices de caucho o los cauchos sólidos obtenidos tenían las características siguientes:

Nº de látex	A	B	C
Diámetro de partícula (d50) [nm]	400	360	350
Contenido en sólidos [% en peso]	20,5	22,8	24,8
Valor de pH	8,4	11,4	10,9
Contenido de acrilnitrilo [% en peso]	28,9	18,8	38,6

Antes de la coagulación del látex de NBR correspondiente se añadieron a éste, respectivamente, una dispersión al 50 % de Vulkanox® KB (1,25 % en peso de Vulkanox®KB con relación al sólido de NBR). La dispersión de Vulkanox®-KB se preparó a 95-98 °C usando un Ultraturax y está constituida por:

- 5 360 g de agua desionizada ("agua DW") +
- 40 g de nonilfenol etoxilado (NP10 de Lanxess Deutschland GmbH)
- 400 g de Vulkanox® KB

La variación de las condiciones de la coagulación de látex y lavado de granzas se realizó en partes alícuotas de los látices A, B y C de forma discontinua en un recipiente abierto con agitación con 100 l de capacidad.

- 10 Para la coagulación del látex se usaron en cada caso 25 kg de látex, habiéndose determinado las cantidades de sales necesarias para una coagulación cuantitativa del látex en ensayos previos. Para la preparación de las soluciones salinas se usó tanto agua desionizada ("DW") como también agua no desionizada y, por lo tanto, que contenía iones calcio ("BW"). Las soluciones salinas se dispusieron en un recipiente de coagulación (tipo de sal, concentración de la solución salina, cantidades de sal con relación al NBR, temperatura de coagulación, etc. se enumeran en cada caso en
- 15 las tablas siguientes), antes de añadir el látex con agitación. La coagulación del látex se concluyó habitualmente en unos pocos minutos (< 5 min). Las cantidades de sal se dispusieron en cada caso de tal modo que las granzas de caucho fueran mayores de 5 mm, de tal modo que no fueran descargadas en el lavado de granzas posterior. Para la realización del lavado de granzas se proporcionó al recipiente de una alimentación y una salida. En las caras internas del recipiente se montaron dos raíles, de tal modo que la salida pudiera bloquearse por medio de un tamiz (luz de
- 20 malla de 2 mm) antes de la realización del lavado, de tal modo que las granzas coaguladas no pudieran descargarse durante el lavado. El lavado se llevó a cabo en los ensayos descritos en el presente documento con un caudal de agua constante de 200 l/h. Para el lavado se usó tanto agua desionizada (DW) como también agua no desionizada (BW). El suero de látex obtenido en la precipitación no se eliminó antes del comienzo del lavado del recipiente de coagulación; es decir, el suero de látex se eliminó mediante el lavado de dilución. Las condiciones límite aplicadas en el lavado de
- 25 granzas (tipo de agua, temperatura de lavado, tiempo de lavado, etc.) se enumeran en las tablas siguientes.

Tras finalizar el lavado, se recogen las granzas de cauchos con un tamiz, se elimina el agua previamente en un tornillo sin fin de soldadura hasta una humedad remanente del 5 al 20 % y se seca de forma discontinua en una cámara de secado por aireación hasta una humedad remanente < 0,6 %.

- 30 Los cauchos NBR secados se caracterizan mediante la viscosidad Mooney antes y después del almacenamiento con aire caliente durante 48 horas a 100 °C, es decir, la determinación de la viscosidad Mooney se realizó una vez directamente después del secado (es decir, antes del almacenamiento con aire caliente) y a continuación después del almacenamiento con aire caliente a 100 °C de 48 h.

- 35 Para la determinación del **contenido de calcio** se disolvieron 0,5 g de los cauchos de nitrilo mediante incineración seca a 550 °C en crisol de platino con disolución posterior de las cenizas en ácido clorhídrico. Después de una dilución adecuada de la disolución con agua desionizada se determinó el contenido en calcio mediante ICP-OES con acoplamiento inductivo de plasma a una longitud de onda de 317,933 nm frente a la solución de calibración ajustada a la matriz de ácido. Según la concentración de los elementos en la disolución o la sensibilidad de los aparatos medidores usados, se ajustan las concentraciones de las soluciones de muestra para las longitudes de onda usadas en cada caso al intervalo lineal de la calibración (B. Welz "Atomic Absorption Spectrometry", 2ª Ed., Verlag Chemie, Weinheim 1985)
- 40

- El contenido en cloro de los cauchos de nitrilo según la invención se determina como sigue usando la norma DIN EN 14582, procedimiento A: La muestra de caucho de nitrilo se disuelve en un recipiente a presión según Parr en una fusión de peróxido de sodio y nitrato de potasio. A la fusión generada se añade solución de sulfito y se acidifica con ácido sulfúrico. En la solución obtenida en este caso se determina el cloruro generado mediante valoración potenciométrica con solución de nitrato de plata y se calcula como cloro.
- 45

Ejemplos 1-10: (Ejemplos según la invención y ejemplos comparativos)

Estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo (28,9 % en peso de acrilnitrilo) que se ha obtenido para el Látex A en las condiciones de coagulación y de lavado indicadas en las tablas siguientes.

El lavado de las granzas se realizó en todos los casos a 20 °C y con agua desionizada (DW).

5 Los ejemplos comparativos se designan con una "C" antes de la numeración.

Ejemplo	Coagulación del látex					Duración del lavado [h]	Contenido en cloro [ppm]	Ca [ppm]	Mg [ppm]	ML(1+4 a 100 °C). [ME]		
	pH del látex	Tipo de sal	Conc. de la solución salina [% en peso]	Cantidad de sal con relación a NBR [% en peso]	T [°C]					MV1	MV2	LS
1	8,4	CaCl ₂	0,6	6	20	3,8	110	1290	3	52	55	3
2	8,4	CaCl ₂	1,2	12	20	3,5	108	1240	2	53	56	3
3	6,0 / HCl	CaCl ₂	1,2	12	20	3,5	100	1235	2	50	50	0
C4	6,0 / H ₂ SO ₄	MgCl ₂	1,6	16	20	4,3	33	25	325	43	96	53
C5	8,4	MgSO ₄	1,5	15	20	3,5	30	10	350	48	67	19
C6	6,0 / H ₂ SO ₄	MgSO ₄	1,0	10	20	2,5	25	5	260	46	111	65
C7	8,4	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,15	1,5	20	2,7	29	2	3	50	164	114
C8	6,0 / H ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,10	1,0	20	2,5	28	2	2	55	>20	>150
C9	8,4	KAl(SO ₄) ₂	0,21	2,1	20	2,5	28	11	2	48	137	89
C10	6,0 / H ₂ SO ₄	KAl(SO ₄) ₂	0,15	1,5	20	3,6	30	4	1	50	135	85

Si en la columna 2 de la tabla anterior se indica un ácido (HCl, H₂SO₄), significa que el valor del pH indicado se ajusta mediante la adición de ese ácido.

10 En esta serie de ejemplos se muestra que aplicando un lavado de granzas con agua desionizada sólo se obtiene unos cauchos de nitrilo con una estabilidad en almacenamiento suficiente cuando se usa CaCl₂ como electrolito de precipitación. Los cauchos de nitrilo estables en almacenamiento presentan cantidades de calcio de 1235 a 1290 ppm.

Ejemplos 11-20: (Ejemplos según la invención y ejemplos comparativos)

Estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo (28,9 % en peso de acrilnitrilo) que se ha obtenido para el Látex A en las condiciones de coagulación y de lavado indicadas en las tablas siguientes.

5 El lavado de las granzas se realizó en todos los casos a 20 °C y con agua desionizada (DW) o agua que contenía iones calcio (BW).

Ejemplo	Coagulación del látex					Condiciones de la vado					ML(1+4 a 100 °C). [ME]		
	pH del látex	Tipo de sal	Conc. de la solución salina [% en peso]	Cantidad de sal con relación a NBR [% en peso]	T [°C]	Tipo de agua	Tiempo [h]	Contenido en cloro [ppm]	Ca [ppm]	Mg [ppm]	MV1	MV2	LS
11	6,0 / H ₂ SO ₄	NaCl / DW	7	70	TA	BW	7,75	110	805	25	48	48	0
12	6,0 / H ₂ SO ₄	NaCl / BW	7	70	TA	BW	7,75	85	850	27	48	51	3
13	6,0 / HCl	MgCl ₂	0,8	8	TA	BW	5,0	51	755	230	47	48	1
14	6,0 / HCl	MgCl ₂ /	0,8	7,6/0,4	TA	BW	5,0	52	890	170	51	46	-5
15	6,0 / HCl	MgCl ₂	0,8	8	TA	BW	5	53	725	225	43	45	2
C16	6,0 / HCl	MgCl ₂	0,8	8	TA	DW	5	36	10	225	40	59	19
17	6,0 / HCl	MgCl ₂	1,6	16	TA	BW	5	88	750	265	44	46	2
V18	6,0 / HCl	MgCl ₂	1,6	16	TA	DW	5,0	39	15	255	41	58	17
19	9,5	MgCl ₂ / CaCl ₂	0,8	8/0,4	TA	BW	5,0	49	490	106	45	48	3
20	9,5	MgCl ₂ / CaCl ₂	0,8	8/0,4	TA	BW	2,5	62	540	121	43	45	2

Si en la columna 2 de la tabla anterior se indica un ácido (HCl, H₂SO₄), significa que el valor del pH indicado se ajusta mediante la adición de ese ácido.

10 En la serie de ensayos 2) se muestra que mediante el uso de agua no desionizada y, por lo tanto, que contiene cA (BW) se obtienen en el lavado de las granzas cauchos de nitrilo estables en almacenamiento. El uso de agua desionizada (DW) en el lavado de las granzas no da como resultado cauchos de nitrilo con una estabilidad en almacenamiento suficiente. Los cauchos de nitrilo según la invención estables en almacenamiento contienen Ca en cantidades de 490 a 890 ppm.

Ejemplos 21-31: (Ejemplos según la invención)

15 **Estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo (28,9 % en peso de acrilnitrilo) que se ha obtenido para el Látex A en las condiciones de coagulación y de lavado indicadas en las tablas siguientes.**

El lavado de las granzas se realizó en todos los casos con agua que contenía iones calcio (BW).

Ejemplo	Coagulación del látex					Condiciones de lavado					ML(1+4 a 100 °C). [ME]		
	pH del látex	Tipo de sal	Conc. de la solución salina [% en peso]	Cantidad de sal con relación a NBR [% en peso]	T [°C]	T [°C]	Tiempo [h]	Contenido en cloro [ppm]	Ca [ppm]	Mg [ppm]	MV1	MV2	LS
21	8,4	NaCl	18	63	70	TA	2,5	240	610	21	47	47	3
22	8,4	NaCl	18	63	70	TA	10	170	560	24	48	47	3
23	8,4	NaCl	18	63	70	TA	5,0	220	705	19	46	49	3
24	8,4	NaCl	18	63	70	TA	15,0	230	645	18	48	48	3
25	8,4	NaCl	18	63	70	65	2,5	970	565	21	47	47	3
26	8,4	MgCl ₂	35	2,71	TA	TA	2,5	63	830	235	45	48	3
27	8,4	MgCl ₂	35	2,71	45	60	5,0	44	610	107	45	48	3
28	8,4	MgCl ₂	20	2,37	45	60	8	86	400	83	46	47	3
29	8,4	MgCl ₂	20	2,37	70	60	8	97	215	101	46	46	3
30	8,4	MgCl ₂	20	2,37	80	60	8	120	225	107	46	48	3
31	8,4	MgCl ₂	29	2,37	90	60	8	76	171	111	46	48	3

En la serie de ejemplos 3) se muestra que variando las condiciones en la coagulación del látex y en el lavado de las granzas se obtienen cauchos de nitrilo estables en almacenamiento con contenidos en Ca que se encuentran en el intervalo de 171 ppm a 830 ppm.

5 **Ejemplos 32-35: (Ejemplos según la invención)**

Estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo (18,8 % en peso de acrilnitrilo) que se ha obtenido para el Látex B en las condiciones de coagulación y de lavado indicadas en las tablas siguientes.

El lavado de las granzas se realizó en todos los casos con agua que contenía iones calcio (BW).

Ejemplo	Coagulación del látex					Condiciones de lavado					ML(1+4 a 100 °C). [ME]		
	pH del látex	Tipo de sal	Conc. de la solución salina [% en peso]	Cantidad de sal con relación a NBR [% en peso]	T [°C]	T [°C]	Tiempo [h]	Contenido en cloro [ppm]	Ca [ppm]	MV1	MV2	LS	
32	11,4	NaCl	26	64	90	60	8	220	180	48	51	3	
33	11,4	MgCl ₂	35	1,8	90	60	8	63	505	46	50	4	
34	11,4	CaCl ₂	10	1,63	90	60	8	73	1225	47	44	-3	
35	11,4	MgCl ₂ / Cal ₂	35	1,08 / 0,12	90	60	8	43	350	46	49	1	

Ejemplo 36: (Ejemplo según la invención)

Estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo (36,9 % en peso de acrilnitrilo) que se ha obtenido para el Látex C en las condiciones de coagulación y de lavado indicadas en las tablas siguientes.

El lavado de las granzas se realizó con agua que contenía iones calcio (BW)

Ejemplo	Coagulación del látex					Condiciones de lavado					ML(1+4 a 100 °C). [ME]		
	pH del látex	Tipo de sal	Conc. de la solución salina [% en peso]	Cantidad de sal con relación a NBR [% en peso]	T [°C]	T [°C]	Tiempo [h]	Contenido en cloro [ppm]	Ca [ppm]	MV1	MV2	LS	
36	10,9	CaCl ₂	0,3	1,8	90	60	8	100	1930	47	51	4	

5

REIVINDICACIONES

1. Caucho de nitrilo, cuyas unidades de repetición contienen al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y, dado el caso, uno o varios de otros monómeros copolimerizables y que

5 (i) presenta un contenido en calcio de al menos 150 ppm, con relación al caucho de nitrilo, y un contenido en cloro de al menos 40 ppm, con relación al caucho de nitrilo, y

(ii) contiene grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tio y/o 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tio y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tio y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tio.

10 2. Caucho de nitrilo según la reivindicación 1, que posee un contenido en calcio de al menos 200 ppm, preferentemente de al menos 400 ppm con especial preferencia superior a 500 ppm, en particular de al menos 600 ppm y de modo particularmente preferente de al menos 800 ppm de calcio, con relación al caucho de nitrilo.

3. Caucho de nitrilo según la reivindicación 1 ó 2, que posee una estabilidad en almacenamiento LS de un máximo de 5 unidades Mooney, preferentemente inferior a 5 unidades Mooney y de modo particularmente preferente de un máximo de 4 unidades Mooney, obteniéndose la estabilidad en almacenamiento mediante la fórmula (I) siguiente,

$$LS = MV2 - MV1 \quad (I)$$

15 en la que

MV1 representa el valor de la viscosidad Mooney del caucho de nitrilo y

MV2 representa el valor de la viscosidad Mooney del mismo caucho de nitrilo después de un almacenamiento de 48 horas a 100 °C.

20 4. Caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene unidades de repetición de acrilnitrilo, 1,3-butadieno y, dado el caso, de uno o varios otros monómeros copolimerizables.

25 5. Caucho de nitrilo según la reivindicación 4, que presenta unidades de repetición de uno o varios ácidos mono o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o amidas, preferentemente unidades de repetición de un éster alquílico de un ácido carboxílico α,β -insaturado, en particular de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo o (met)acrilato de laurilo.

6. Caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 que presenta una viscosidad Mooney MV1 (ML (1+4 a 10.000 °C)) de 10 a 150, preferentemente de 20 a 100 unidades Mooney.

7. Caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -70 °C a +10 °C, preferentemente en el intervalo de -60 °C a 0 °C.

30 8. Caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, que presenta grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tio, 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tio, 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tio y 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tio.

35 9. Procedimiento para la preparación de un caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 mediante polimerización en emulsión de al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y, dado el caso, uno o varios otros monómeros copolimerizables, en el que el látex que contiene caucho de nitrilo que se produce primeramente en la polimerización se somete a una coagulación y el caucho de nitrilo coagulado se lava a continuación, **caracterizado porque**

40 (i) la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de una mezcla que contiene 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tiol, 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tiol, 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tiol y 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tiol,

(ii) el látex que contiene caucho de nitrilo producido mediante la polimerización se somete a una coagulación usando al menos una sal que se selecciona del grupo constituido por sales de aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio,

45 (iii) en la coagulación está presente una sal hidrosoluble de calcio y/o el lavado del caucho de nitrilo coagulado se realiza con agua que contiene iones calcio y

(iv) en la polimerización en emulsión, en la coagulación o en el lavado subsiguiente del caucho de nitrilo coagulado está presente una sal a base de un cloruro.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la polimerización en emulsión se realiza en modo discontinuo o continuo en una cascada de recipientes con agitación.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que al látex que contiene caucho de nitrilo se añade, antes o durante la coagulación, uno o varios agentes de protección contra el envejecimiento, preferentemente agentes de protección contra el envejecimiento fenólicos.
- 5 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 11, en el que para la coagulación de látex se usa cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, sulfato de calcio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sulfato de aluminio, sulfato de potasio y aluminio (alumbre de potasio), sulfato de sodio y aluminio (alumbre de sodio), acetato de sodio, acetato de calcio o formiato de calcio.
- 10 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la cantidad total de la sal o las sales que se usa para la coagulación de látex es de 0,5 a 200 partes en peso, preferentemente de 0,8 a 80 partes en peso, y de modo particularmente preferente de 1 a 50 partes en peso con relación a 100 partes en peso del caucho de nitrilo.
- 15 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el látex que se usa para la coagulación posee una concentración de sólidos en el intervalo del 1 % al 40 %, preferentemente en el intervalo del 5 % al 35 % y del modo particularmente preferente en el intervalo del 15 al 30 % en peso.
- 15 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 14, en el que la coagulación de látex se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 10 a 100 °C, de modo particularmente preferente en el intervalo de 20 a 90 °C.
- 20 16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 15, en el que el lavado del caucho de nitrilo coagulado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 15 a 90 °C y preferentemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 80 °C.
- 20 17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 16, en el que el caucho de nitrilo obtenido se somete a continuación o (i) solamente a una reacción de metátesis o (ii) a una reacción de metátesis y a una hidrogenación posterior o (iii) solamente a una hidrogenación.
- 25 18. Cauchos de nitrilo opcionalmente hidrogenados que pueden obtenerse según el procedimiento según la reivindicación 17.
- 25 19. Uso de cauchos de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o según la reivindicación 18 para preparar mezclas vulcanizables.
- 30 20. Mezcla vulcanizable que contiene al menos un caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o según la reivindicación 18, al menos un reticulante y, dado el caso, otros aditivos.
- 30 21. Procedimiento para preparar una mezcla vulcanizable según la reivindicación 20 mezclando al menos un caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o según la reivindicación 18, al menos un reticulante y, dado el caso, otros aditivos.
- 35 22. Procedimiento para producir piezas moldeadas a base de un caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o según la reivindicación 18 vulcanizando una mezcla vulcanizable según la reivindicación 20 en un procedimiento de conformación, preferentemente usando un procedimiento de moldeo por inyección.
- 35 23. Pieza moldeada que pueda obtenerse según el procedimiento según la reivindicación 22.
- 40 24. Pieza moldeada según la reivindicación 23, **caracterizada porque** se trata de una junta, una tapa, una manguera o una membrana, en particular de una junta anular, una junta plana, un anillo retén, un manguito de obturación, una tapa de obturación, una tapa de protección contra el polvo, una junta de conector, una manguera de aislamiento térmico (con y sin adición de PVC), una manguera de refrigerador de aceite, una manguera de absorción de aire, una manguera de servodirección o una membrana de bomba.