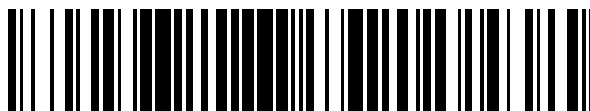


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 362**

51 Int. Cl.:  
**C08C 1/15** (2006.01)  
**C08F 236/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09705310 .2**  
96 Fecha de presentación: **16.01.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2238175**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **Cauchos de nitrilo dado el caso hidrogenados que contienen dado el caso grupos terminales alquiltio**

30 Prioridad:  
**29.01.2008 EP 08150761**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.03.2012**

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

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

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 377 362 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 dado el caso hidrogenados que contienen dado el caso grupos terminales alquiltio.

La invención se refiere a un caucho de nitrilo, a un procedimiento para su producción, a mezclas vulcanizables a base de este caucho de nitrilo, también a un procedimiento para la producción de vulcanizados a partir de estas mezclas así como a los vulcanizados que se obtienen con ello.

Por cauchos de nitrilo, denominados de forma abreviada también como "NBR", se entienden cauchos en los que se trata de copolímeros o terpolímeros a partir de al menos un nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, al menos un dieno conjugado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales.

Se conocen cauchos de nitrilo de este tipo y procedimientos para la producción de tales cauchos de nitrilo, véase por ejemplo W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1 y Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, páginas 255-261.

Los cauchos de nitrilo se usan en los más diversos campos de aplicación, por ejemplo para juntas, tubos flexibles, correas y elementos de amortiguación en el sector automovilístico, también para estatores, obturaciones de taladros y obturaciones de válvulas en el campo del transporte de petróleo así como también para numerosas piezas de la industria de la aviación, de la industria electrónica, de la construcción de máquinas y de barcos. Con frecuencia las piezas moldeadas a base de tales cauchos de nitrilo entran en contacto con agua o medios que contienen agua, por ejemplo entonces, cuando se trata de tubos flexibles, conducciones o juntas. Para este tipo de uso es importante que los vulcanizados de caucho de nitrilo presenten sólo un hinchamiento con agua lo más bajo posible.

NBR se produce mediante polimerización en emulsión, obteniéndose en primer lugar un látex de NBR. El sólido de NBR se aísla a partir de este látex mediante coagulación. Para la coagulación se usan sales y ácidos. Sobre la coagulación de látex con sales metálicas se sabe que se necesitan cantidades de electrolito claramente mayores 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)). Asimismo se sabe que el uso de iones metálicos polivalentes conduce a "una inclusión más o menos grande del emulsionante en el producto" (Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, página 484). Según Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, página 479 "no sólo deben lavarse de nuevo los electrolitos usados muy cuidadosamente, sino que el producto acabado debe estar también libre de catalizadores y emulsionantes de la mezcla madre. Restos de electrolitos ya reducidos dan como resultado piezas moldeadas por inyección y prensadas opacas y nubladas, estropean las propiedades eléctricas y aumentan el comportamiento de absorción de agua del producto acabado" (cita). En Houben-Weyl no se encuentra ninguna pista de cómo debe procesarse un látex para obtener cauchos de nitrilo, que son estables en almacenamiento, vulcanizan rápidamente y tras la vulcanización presentan un elevado nivel de módulo y un bajo hinchamiento con agua.

Por el documento DD 154 702 se conoce un procedimiento para la copolimerización radicalica de butadieno y acrilonitrilo en emulsión, que se controla a través de un programa de dosificación especial, convenientemente asistido por ordenador para los monómeros así como los reguladores del peso molecular, tal como por ejemplo tercdodecilmercaptano, y en el que los látex obtenidos se tratan mediante coagulación en el medio ácido para dar caucho sólido. Como ventaja esencial del procedimiento se expone que los jabones de ácidos grasos y/o de resina usadas como emulsionantes mediante el uso de ácidos permanecen en el caucho durante la coagulación, es decir, no se eliminan por lavado como en otros procedimientos. Para ello, además de la ventaja de buenas propiedades del NBR se reclama especialmente la mejora de la economía del procedimiento y evitar la contaminación por aguas residuales mediante el emulsionante eliminado mediante lavado. Para los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo obtenidos con un 10-30 % en peso de acrilonitrilo se expone que se caracterizan por buenas propiedades de elasticidad y de baja temperatura combinadas con una elevada resistencia al hinchamiento y una procesabilidad ventajosa. Medidas, mediante las que es posible influir en la estabilidad en almacenamiento, la velocidad de vulcanización del caucho de nitrilo así como del perfil de propiedades del NBR vulcanizado tal como especialmente el hinchamiento con agua, no pueden extraerse de las enseñanzas de esta patente.

Por el documento JP 27902/73 (sol. 69 32,322) se sabe que mediante el uso de aminos durante la coagulación de látex con sales de magnesio, por ejemplo mediante la combinación de dietilentriamina y cloruro de magnesio, puede reducirse la velocidad de vulcanización y por lo tanto mejorarse la resistencia a Scorch de cauchos de nitrilo. A partir de este estado de la técnica no se extraen amplias indicaciones.

Por el documento DE-OS 23 32 096 se sabe que los cauchos pueden precipitarse a partir de sus dispersiones acuosas con ayuda de metilcelulosa y una sal alcalina, alcalinotérrica, de aluminio o de zinc soluble en agua. Como sal soluble en agua preferida se usa cloruro de sodio. Como ventaja de este procedimiento se describe que se obtiene un coagulado que está casi completamente libre de componentes extraños, tales como emulsionantes, restos de catalizador y similares, dado que estas sustancias extrañas se eliminan junto con el agua con la separación del coagulado y se eliminan por lavado por ejemplo completamente restos aún restantes con agua adicional. No se encuentran declaraciones respecto al comportamiento de vulcanización de los cauchos producidos.

En el documento DE-OS 24 25 441, en la coagulación de electrolitos de látex de caucho como adyuvante se usa en lugar de la metilcelulosa un 0,1-10 % en peso (con respecto al caucho) de alquil C2-C4 celulosas o hidroxialquilcelulosas solubles en agua en combinación con del 0,02 al 10 % en peso (con respecto al caucho) de una sal alcalina, alcalinotérrica, de aluminio o de zinc soluble en agua. Asimismo en este caso se usa como sal soluble en agua preferida cloruro de sodio. El coagulado se separa mecánicamente, dado el caso se lava con agua y se eliminan el agua residual. Asimismo en este caso se expone que las sustancias extrañas tal como en el documento DE-OS 23 32 096 se eliminan junto con el agua al separar el coagulado de forma realmente completa, y se eliminan completamente por lavado por ejemplo restos aún restantes mediante el lavado con agua adicional.

En el documento US 5.708.132 (**Goodyear**) se describe un procedimiento para el tratamiento de látex de caucho de nitrilo, que presenta una estabilidad en almacenamiento mejorada (70 °C/28 días) y una mayor velocidad de vulcanización (TC90). Para la coagulación de látex se usan mezclas de sales y ácidos, especialmente ácido sulfúrico. El procedimiento se caracteriza por cumplir un estrecho intervalo de pH en el lavado de grupos, encontrándose el valor de pH del agua de lavado en el intervalo de 5 a 8, preferentemente de 5,5 a 7,5, de manera especialmente preferente de 6 a 7. Para el ajuste de pH se usan hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de sodio, prefiriéndose el uso de hidróxido de sodio. Para la estabilización del caucho de nitrilo se usa un protector contra el envejecimiento a base de arilfosfitos alquilados, especialmente de arilfosfitos alquilados en combinación con fenoles con impedimento estérico. Tras el lavado se deshidratan los grumos de caucho en una unidad de tornillo sin fin hasta una humedad residual desde el 7 hasta el 10 % en peso y a continuación se secan térmicamente.

En el documento DE-OS 27 51 786 se establece que la precipitación y el aislamiento de cauchos a partir de sus dispersiones acuosas puede realizarse con una pequeña cantidad de (hidroxi)alquilcelulosa, cuando se usa del 0,02 al 0,25 % en de una sal de calcio soluble en agua. A su vez se describe como ventaja que según este procedimiento se obtiene un coagulado extremadamente puro, que está en realidad completamente libre de componentes extraños, tales como emulsionantes, restos de catalizador y similares. Estas sustancias extrañas se eliminan junto con el agua durante la separación del coagulado y por ejemplo se eliminan con agua restos aún restantes. Asimismo se expone que las propiedades de los cauchos aislados no se ven influidas de manera desventajosa, en caso de que se coagule con una sal de calcio. Se obtenía más bien un caucho en el que no se influyen las propiedades de vulcanizado y sea satisfactorio. Esto se representa como sorprendente, dado que con frecuencia puede observarse una influencia en las propiedades del caucho, cuando precipiten polímeros a partir de dispersiones con ayuda de iones metálicos polivalentes tales como iones calcio o aluminio. Como prueba para la última declaración se recurre a Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, páginas 484/485. Los cauchos del documento DE-OS 27 51 786 no presentaban por el contrario ningún trastorno ni empeoramiento por ejemplo durante la prevulcanización y/o postvulcanización.

De ninguno de los documentos DE-OS 23 32 096, DE-OS 24 25 441 y DE-OS 27 51 786 puede extraerse que deben encontrarse medidas con el fin de alcanzar una vulcanización rápida y buenas propiedades de vulcanización y especialmente un bajo hinchamiento con agua.

Tal como en el caso de las patentes descritas anteriormente es también el objetivo del documento DE-OS 30 43 688, reducir lo más posible las cantidades de electrolito necesarias para la coagulación de látex. Esto se consigue según las enseñanzas del documento DE-OS 30 43 688, usándose en la coagulación de electrolitos de látex además agentes de coagulación como adyuvantes o bien materiales proteináceos de origen vegetal o polisacáridos tales como por ejemplo almidón y dado el caso compuestos de poliaminas solubles en agua. Como agentes de coagulación inorgánicos se describen preferentemente sales de metal alcalino o de metal alcalinotérrico. Mediante los aditivos especiales se logra una reducción de las cantidades de sal necesarias para una coagulación cuantitativa del látex. Del DE-OS 3 043 688 no se extrae ninguna indicación de cómo puede conseguirse la producción y/o el tratamiento de cauchos de nitrilo estable en almacenamiento con una características de vulcanización rápida, un alto nivel de propiedades de vulcanizado inclusive un bajo hinchamiento con agua.

Según el documento US-A-2.487.263 la coagulación de látex de caucho de estireno/butadieno no se realiza con el uso de sales metálicas, sino con ayuda de una combinación de ácido sulfúrico con gelatina ("*glue*"). La cantidad y la concentración del ácido sulfúrico han de seleccionarse a este respecto de modo que el pH del medio acuoso se ajuste a un valor < 6. Se expone como ventajoso que durante la coagulación de látex se forman grumos de caucho diferenciados, no continuos, que pueden separarse adecuadamente por filtración y pueden lavarse adecuadamente. El caucho de estireno/butadieno, que se obtiene según las enseñanzas del documento US-A-2.487.263, presenta un bajo comportamiento de absorción de agua, un bajo contenido de gelatina y una elevada resistencia eléctrica que los cauchos que se coagulan con ayuda de sales metálicas. El documento US-A-2.487.263 no contiene ninguna divulgación de qué repercusiones tiene la coagulación con ácido sulfúrico y adición de gelatina sobre la estabilidad en almacenamiento, velocidad de vulcanización y propiedades de vulcanización de los cauchos.

En el documento US-A-4.920.176 se describe y se prueba mediante datos experimentales, que durante la coagulación de un látex de caucho de nitrilo según el estado de la técnica con el uso de sales inorgánicas tales como cloruro de sodio o cloruro de calcio permanecen contenidos de sodio, potasio y calcio muy elevados y también cantidades claras de emulsionante en el caucho de nitrilo. Esto es indeseado y con el fin de obtener un caucho de nitrilo lo más puro posible, según el documento USA-4.920.176 se usan durante la coagulación de látex de caucho

de nitrilo en lugar de las sales inorgánicas polímeros catiónicos solubles en agua. En el caso de éstos se trata por ejemplo de aquéllos a base de epíclorhidrina y dimetilamina. Los vulcanizados obtenidos partir de los mismos presentan un bajo hinchamiento en almacenamiento en agua así como una elevada resistencia eléctrica. En el documento de patente las mejoras en las propiedades mencionadas se atribuyen de manera meramente cualitativa al contenido de cationes mínimo, que permanece en el producto. No se proporciona una aclaración extensa de los fenómenos observados.

El objetivo del documento EP-A-1 369 436 consiste en proporcionar cauchos de nitrilo con elevada pureza. Para la producción de los cauchos de nitrilo la polimerización en emulsión se realiza en presencia de sales de ácidos grasos y/o ácido de resina como emulsionantes, después se efectúa la coagulación de látex mediante adición de ácido a valores de pH inferiores a 6, dado el caso con la adición de agentes de precipitación. Como ácidos pueden usarse todos los ácidos minerales y orgánicos, que permiten ajustar el valor de pH deseado. Como agentes de precipitación adicionales pueden usarse por ejemplo sales alcalinas de ácidos inorgánicos. Sin embargo no se prueba experimentalmente que también pueden añadirse agentes de precipitación tales como gelatina, poli(alcohol vinílico), celulosa, celulosa carboxilada y polielectrolitos catiónicos así como aniónicos o sus mezclas. A continuación se eliminan mediante lavado los ácidos grasos y ácidos de resina que se generan a este respecto con disoluciones acuosas de hidróxido alcalino y el polímero se somete por último a una cizalladura, hasta que se ajuste una humedad residual inferior al 20 %. Se obtienen cauchos de nitrilo con contenidos de emulsionante residual muy reducidos así como bajos contenidos de cationes (contenido de sodio, potasio, magnesio y calcio). El documento EP-A-1 369 436 no proporciona ninguna indicación para la producción controlada de cauchos de nitrilo. Especialmente el documento EP-A-1 369 436 no contiene ningún punto de referencia para qué factores influyen en la velocidad de vulcanización y el perfil de propiedades de los vulcanizados correspondientes, en particular su capacidad de hinchamiento con agua.

En los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 y EP-A-0 779 300 se describen en cada caso cauchos de nitrilo a base de un nitrilo insaturado y un dieno conjugado. En conjunto todos los cauchos de nitrilo, tienen un 10-60 % en peso de nitrilo insaturado y una viscosidad Mooney en el intervalo de 15-150 o según el documento EP-A-0 692 496 de 15-65 presentan y todos presentan al menos 0,03 mol de un grupo alquiltio C12-C16 o 100 mol de unidades de monómero, incluyendo este grupo alquiltio al menos tres átomos de C terciario y un átomo de azufre, que está unido directamente a al menos uno de los átomos de C terciarios.

La producción de los cauchos de nitrilo tiene lugar en cada caso en presencia de un alquiltio C12-C16 construido de manera correspondiente como regulador del peso molecular, que funciona como "*Chain transfer agent*" (agente de transferencia de cadena) y por lo tanto se incorpora como grupo terminal en las cadenas poliméricas.

Para los cauchos de nitrilo según el documento EP-A-0 779 300 se expone que presentan un amplio " $\Delta$ AN" (AN representa acrilonitrilo) de la distribución de la composición del nitrilo insaturado en el copolímero en el intervalo de 3 a 20. El procedimiento para su producción se diferencia del procedimiento del documento EP-A-0 692 496 en que sólo un 30-80 % en peso de la cantidad de monómero total se usa al inicio de la polimerización y el resto de la cantidad de monómero no se dosifica hasta una conversión de la polimerización de un 20-70 % en peso.

Para los cauchos de nitrilo según el documento EP-A-0 779 301 se expone que presentan un 3-20 % en peso de una fracción con bajo peso molecular con un peso molecular promedio en número Mn inferior a 35.000. El procedimiento para su producción se diferencia del procedimiento del documento EP-A-0 692 496 en que sólo un 10-95 % en peso del alquiltio se añade antes de la polimerización a la mezcla de monómero y el resto de cantidad del alquiltio no se dosifica hasta alcanzar una conversión de polimerización de un 20-70 % en peso.

En cuanto a la coagulación de látex en las tres solicitudes de patente EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 y EP-A-0 779 300 se expone que puede usarse cualquier coagulante. Como coagulantes inorgánicos se usan cloruro de calcio, sulfato de aluminio y cloruro de sodio.

Para la producción de los cauchos de nitrilo, según los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 así como el documento EP-A-0 779 301, es esencial que como regulador del peso molecular se usen alquiltios en forma de los compuestos 2,2,4,6,6-pentametilheptan-4-tiol y 2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonan-4-tiol. En este caso se señala que con el uso de terc-dodecilmercaptano convencional conocido como regulador se obtienen cauchos de nitrilo con peores propiedades.

Para los cauchos de nitrilo producidos en los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 así como el documento EP-A-0 779 301 se afirma que presentan un perfil de propiedades ventajoso, una buena procesabilidad de las mezclas de caucho y posibilitan una baja contaminación del molde durante el procesamiento. Los vulcanizados obtenidos presentarán una buena combinación de resistencia a bajas temperaturas y al aceite y dispondrán de buenas propiedades mecánicas. Se afirma además que en la producción de los cauchos de nitrilo mediante elevadas conversiones de polimerización de más de un 75%, preferentemente más de un 80%, puede conseguirse una elevada productividad y también la velocidad de vulcanización durante la vulcanización con azufre o peróxidos es elevada, especialmente en el caso de tipos de NBR para el procesamiento mediante moldeo por inyección. Se expone también que los cauchos de nitrilo presentan un corto tiempo de prevulcanización y una elevada densidad de reticulación. Como prueba para la rápida vulcanización de los cauchos de nitrilo producidos según los documentos

EP-A-0 692 496, EP-A- 0 779 300 y EP-A-0 779 301 se remite al tiempo de prevulcanización (el denominado "Scorch time" (medido como "T5"), que no obstante sólo representa una medida para la velocidad de prevulcanización. A través de la velocidad de vulcanización total y de cómo se influye dado el caso en ésta, no se encuentra ninguna indicación. La densidad de reticulación se describe sólo mediante mención del valor de torque máximo (medido como  $V_{max}$ ).

En la práctica no se desean en general tiempos de Scorch cortos, dado que las correspondientes mezclas de caucho, debido a una rápida prevulcanización de este tipo, no pueden procesarse. Especialmente en el procedimiento de moldeo por inyección no es suficiente una rápida prevulcanización. Para un procesamiento económico es decisivo el ajuste de cortos tiempos de ciclo. Para cortos tiempos de ciclo es decisiva sin embargo la diferencia de velocidad de postvulcanización y de prevulcanización. Esto se mide como " $t_{90}-t_{10}$ ", siendo  $t_{90}$  el tiempo que ha tenido lugar para el 90% de la vulcanización final y  $t_{10}$  el tiempo que ha tenido lugar para el 10 % de la vulcanización final. Mediante el uso de los reguladores usados en los documentos der EPA- 0 692 496, EP-A-0 779 300 y EP-A-0 779 301, 2,2,4,6,6-pentametilheptan-4-tiol y 2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonan-4-tiol no es obligatoriamente posible sin embargo el ajuste de una características de vulcanización rápida así como el ajuste de un elevado nivel de módulo.

En el documento EP-A-0 692 496 se menciona para ello, entre otras cosas, que para el ajuste de mayores velocidades de vulcanización se han propuesto ya muchos procedimientos, tal como por ejemplo el uso de cantidades mínimas de emulsionantes y agentes de precipitación, de modo que sólo cantidades mínimas de los emulsionantes y agentes de precipitación permanecen en el NBR.

En el documento DE 102007024011 se describe un caucho de nitrilo de vulcanización rápida con buenas propiedades mecánicas, especialmente un elevado nivel de módulo 300, que presenta un índice iónico ("II") de fórmula general (I) en el intervalo de 7-26 ppm x mol/g. El índice iónico se define tal como sigue:

$$\text{Índice iónico} = \frac{3 c (\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/mol}} - \left[ \frac{c (\text{Na}^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c (\text{K}^+)}{39 \text{ g/mol}} \right] \quad (\text{I})$$

en la que  $c(\text{Ca}^{2+})$ ,  $c(\text{Na}^+)$  y  $c(\text{K}^+)$  la concentración de los iones calcio, sodio y potasio en el caucho de nitrilo se indican en ppm. Los cauchos de nitrilo producidos según la invención en los ejemplos mencionados presentan contenidos de iones Ca en el intervalo de 325-620 ppm y contenidos de iones Mg en el intervalo de 14-22 ppm. Los cauchos de nitrilo no según la invención de los ejemplos presentan contenidos de iones Ca en el intervalo de 540-1290 ppm y contenidos de iones Mg de 2-34 ppm. Para obtener un caucho de nitrilo que vulcaniza rápidamente de este tipo, la coagulación se realiza en presencia de una sal de un metal monovalente y dado el caso hasta un 5 % en peso de una sal de un metal bivalente y la temperatura durante la coagulación y lavado posterior asciende al menos a 50 °C.

En el documento DE 102007024008 se describe un caucho de nitrilo especialmente estable en almacenamiento, que contiene grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptan-4-tio y/o 2,4,4,6,6-pentametilheptan-2-tio y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptan-2-tio y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptan-3-tio y que presenta un contenido de iones calcio de al menos 150 ppm, preferentemente  $\geq 200$  ppm con respecto al caucho de nitrilo, y un contenido de cloro de al menos 40 ppm, con respecto al caucho de nitrilo. Los contenidos de iones Ca de los cauchos de nitrilo producidos en los ejemplos según la invención ascienden a 171 -1930 ppm, los contenidos de Mg se encuentran en un intervalo de desde 2 hasta 265 ppm. Los contenidos de iones Ca de los ejemplos de comparación no según la invención ascienden a 2-25 ppm, los contenidos de iones Mg de los ejemplos de comparación no según la invención a 1-350 y de los ejemplos según la invención a de 2 a 265 ppm. Un caucho de nitrilo estable en almacenamiento de este tipo se obtiene cuando la coagulación de látex se realiza en presencia de al menos una sal a base de aluminio, calcio, magnesio, potasio, sodio o litio así como coagulación o lavado en presencia de una sal de Ca o de agua de lavado que contiene iones Ca y en presencia de una sal que contiene Cl. En las solicitudes no se da ninguna indicación de cómo puede influirse en el comportamiento de vulcanización de caucho de nitrilo y las propiedades de vulcanizado.

En el documento DE 102007024010 se describe un caucho de nitrilo de vulcanización rápida adicional, que presenta un índice iónico ("II") de fórmula general (II) en el intervalo de 0 - 60, preferentemente de 10 - 25 ppm x mol/g,

$$\text{II} = 3 \left[ \frac{c (\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/mol}} + \frac{c (\text{Mg}^{2+})}{24 \text{ g/mol}} \right] - \left[ \frac{c (\text{Na}^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c (\text{K}^+)}{39 \text{ g/mol}} \right] \quad (\text{II})$$

En la que  $c(\text{Ca}^{2+})$ ,  $c(\text{Mg}^{2+})$ ,  $c(\text{Na}^+)$  y  $c(\text{K}^+)$  indican la concentración de iones calcio, magnesio, sodio o potasio en el caucho de nitrilo en ppm, y el contenido de iones Mg se encuentra en 50-250 ppm con respecto al caucho de nitrilo. En los ejemplos para los cauchos de nitrilo producidos según la invención el contenido de iones Ca  $c(\text{Ca}^{2+})$  se encuentra en el intervalo de 163 - 575 ppm y el contenido de iones Mg  $c(\text{Mg}^{2+})$  en el intervalo de 57 - 64 ppm. En los ejemplos para cauchos de nitrilo no según la invención el contenido de iones Ca  $c(\text{Ca}^{2+})$  se encuentra en el intervalo de 345 - 1290 ppm y el contenido de iones Mg  $c(\text{Mg}^{2+})$  en el intervalo de 2 - 440 ppm. Para obtener cauchos de nitrilo de este tipo la coagulación de látex debe realizarse siguiendo medidas especiales. Especialmente el látex se ajusta antes de la coagulación con una sal de magnesio hasta una temperatura inferior a 45 °C. En la solicitud no se da ninguna indicación de cómo puede influirse además del comportamiento de vulcanización de los cauchos de nitrilo también en el hinchamiento con agua. En resumen puede determinarse que a pesar del estado de la técnica ya existente existe aún una necesidad de optimización adicional para la coagulación de látex y la necesidad de nuevos y mejorados cauchos de nitrilo.

El **objetivo de la presente invención** consistía por lo tanto en realizar la coagulación de látex de caucho de nitrilo con bajas cantidades de agente de precipitación, de modo que se logre una precipitación del látex cuantitativa sin finos (es decir obteniendo un suero claro). Se deseaba además que en este caso no se generara ningún grumo de caucho demasiado grande (sin inclusiones de látex o agente de precipitación) y que las cantidades de emulsionante que quedan en el producto sean reducidas (equivalente a una elevada carga de OCD en el suero del látex y en las aguas residuales). El objetivo consistía además en proporcionar un caucho de nitrilo que no sólo sea estable en almacenamiento, sino que presente también al mismo tiempo una alta velocidad de vulcanización, especialmente pequeñas diferencias de velocidad de postvulcanización y prevulcanización ( $t_{90}-t_{10}$ ), y buenas propiedades mecánicas, especialmente un elevado nivel de módulo así como un bajo hinchamiento en el almacenamiento con agua.

Sorprendentemente se encontró que se obtienen cauchos de nitrilo con una buena estabilidad en almacenamiento y una elevada velocidad de vulcanización ( $t_{90}-t_{10}$ ) al mismo tiempo así como excelentes propiedades de vulcanizado y un bajo hinchamiento con agua, cuando éstos presentan un contenido de cationes especial.

Es por lo tanto **objeto de la presente invención** un caucho de nitrilo, que contiene unidades de repetición de al menos un nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, de al menos un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales y que presenta un índice iónico, que se define según la siguiente fórmula general (I), de desde 18 hasta 29 ppm x Mol/g,

$$II \quad = \frac{3 c (\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/mol}} + \frac{3 c (\text{Mg}^{2+})}{24 \text{ g/mol}} + \frac{c (\text{Na}^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c (\text{K}^+)}{39 \text{ g/mol}} \quad (I)$$

en la que  $c(\text{Ca}^{2+})$ ,  $c(\text{Mg}^{2+})$ ,  $c(\text{Na}^+)$  y  $c(\text{K}^+)$  indican la concentración de los iones calcio, magnesio, sodio y potasio en el caucho de nitrilo en ppm.

Estos cauchos de nitrilo según la invención presentan una estabilidad en almacenamiento excelente, posibilitan una alta velocidad de vulcanización (caracterizada por la diferencia de tiempo de postvulcanización y de prevulcanización ( $t_{90}-t_{10}$ )) y presentan buenas propiedades de vulcanizado, especialmente un alto nivel del valor de módulo así como un bajo hinchamiento con agua.

Cauchos de nitrilo de este tipo no se conocen hasta el momento por el estado de la técnica.

#### Contenidos de cationes

Para la determinación de los contenidos de cationes según la presente invención ha demostrado su eficacia el siguiente procedimiento y se usa: se disgregan 0,5 g del caucho de nitrilo mediante calcinación seca a 550 °C en el crisol de platino con posterior disolución de las cenizas en ácido clorhídrico. Tras la dilución adecuada de la solución de disgregación con agua desionizada pueden determinarse los contenidos de metal mediante ICP-OES (*inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*) a las siguientes longitudes de onda:

Calcio:	317,933 nm,
Potasio:	766,491 nm,
Magnesio:	285,213 nm,
Sodio:	589,592 nm

frente a disoluciones de calibración ajustadas con matriz ácida. Según la concentración de los elementos en la disolución de disgregación o la sensibilidad del aparato de medición usado, las concentraciones de las disoluciones

de muestra para las longitudes de onda usadas en cada caso se ajustan al intervalo lineal de la calibración (B. Welz "Atomic Absorption Spectrometry", 2ª Ed., Verlag Chemie, Weinheim 1985)

En una forma de realización preferida los cauchos de nitrilo según la invención presentan un índice iónico ("II") de fórmula general (1) en el intervalo de **19 a 28 ppm x Mol/g**

- 5 En el índice iónico según la fórmula (I) las concentraciones de iones metálicos se dividen entre los pesos atómicos de los metales respectivos. Por este motivo la dimensión de la fórmula II es [ppm x Mol/g]. Las concentraciones de los iones calcio, magnesio, sodio y potasio se determinan tal como se describió anteriormente.

**Estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo según la invención**

- 10 De manera ventajosa los cauchos de nitrilo según la invención presentan una muy buena estabilidad en almacenamiento.

Por estabilidad en almacenamiento de un caucho se entiende una constancia lo mayor posible del peso molecular o de la viscosidad Mooney durante un largo periodo de tiempo y esto especialmente también a temperaturas elevadas.

- 15 Habitualmente la estabilidad en almacenamiento se determina almacenando el caucho de nitrilo no vulcanizado durante un periodo de tiempo definido a temperatura elevada (también denominado como almacenamiento en aire caliente) y se determina la diferencia de las viscosidades Mooney antes y después de este almacenamiento a temperatura elevada. Dado que la viscosidad Mooney del caucho de nitrilo aumenta habitualmente durante el almacenamiento en aire caliente, tiene lugar la caracterización de la estabilidad en almacenamiento mediante la diferencia de la viscosidad Mooney tras almacenamiento menos la viscosidad Mooney antes del almacenamiento.

La estabilidad en almacenamiento "LS" resulta por lo tanto a través de la siguiente fórmula (II)

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

- 20 en la que

MV1 representa el valor para la viscosidad Mooney de un caucho de nitrilo y

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

- 25 La determinación de los valores para la viscosidad Mooney (ML 1+4@100 °C) tiene lugar en cada caso por medio de un viscosímetro de discos de cizallamiento según la norma 53523/3 o ASTM D 1646 a 100 °C.

Ha dado buenos resultados realizar el almacenamiento de 48 horas del caucho de nitrilo según la invención a 100 °C en una estufa de secado de aire circulante, siendo invariable el contenido de oxígeno en esta estufa de secado de aire circulante con respecto al aire normal.

- 30 Un caucho de nitrilo es suficientemente estable en almacenamiento cuando la estabilidad en almacenamiento LS asciende como máximo a 5 unidades Mooney. Preferentemente LS es inferior a 5 unidades Mooney, de manera especialmente preferente como máximo 4 unidades Mooney.

**Pocas impurezas en el caucho de nitrilo según la invención**

- 35 Los cauchos de nitrilo según la invención presentan además de la estabilidad en almacenamiento excelente también sólo muy pocas impurezas, especialmente del emulsionante usado durante la polimerización, lo que se reproduce en elevados valores de OCD del suero del látex y del agua de lavado.

- 40 Las cantidades de emulsionante que permanecen el caucho de nitrilo se determinan indirectamente mediante determinación de los componentes orgánicos solubles contenidos en la fase acuosa. Como medida para ello se usa OCD (demanda química de oxígeno) según la norma 38 409, parte 41, H 41-1 y H 41-2 del suero del látex. En la determinación de OCD se oxidan cuantitativamente componentes orgánicos con dicromato de potasio y ácido sulfúrico fuerte en presencia de un catalizador de sulfato de plata. A continuación se retrovalora la cantidad de dicromato de potasio sin reaccionar con iones hierro (II). El valor de OCD se indica en la norma DIN en la dimensión mg de oxígeno/litro de solución o en la dimensión g de oxígeno / litro de solución. Para una mejor comparabilidad de los ensayos, en los que se usan látex de diferente concentración en sólidos o diferentes volúmenes de agentes de precipitación, el valor de OCD del suero se refiere a la masa del caucho de nitrilo. En este caso el valor de OCD
- 45 tiene la dimensión g de oxígeno/kg de NBR. Este valor se obtiene de la siguiente manera:

$$\text{OCD}_{\text{NBR}} = \frac{\text{OCD}_{\text{suero}} \times (m_{\text{suero}} + m_{\text{FM}})}{m_{\text{NBR}}}$$

$$\text{OCD}_{\text{NBR}} = \frac{\text{OCD}_{\text{suero}} \times (1 - \text{FS}/100 + m_{\text{FM}})}{\text{FS}/100}$$

significan:

$\text{OCD}_{\text{NBR}}$ : OCD con respecto a 1 kg de NBR [g de oxígeno/kg de NBR]

$\text{OCD}_{\text{suero}}$ : OCD del suero (determinado experimentalmente) [g de oxígeno /kg de suero]

5  $m_{\text{suero}}$ : masa del suero en 1 kg de látex [kg]

$m_{\text{FM}}$ : masa del agente de precipitación usado [kg/kg de látex]

$m_{\text{NBR}}$ : masa del caucho de nitrilo en 1 kg de látex [kg]

FS: contenido de sólidos del látex [% en peso]

10 El valor de OCD es una medida para la cantidad de los componentes de bajo peso molecular contenidos en el suero del látex tras la coagulación, especialmente de los emulsionantes usados durante la polimerización. Cuanto más alto es el valor de OCD con respecto a NBR en los ensayos de coagulación en los que se parte de látex idénticos, más bajo es el contenido de emulsionantes y otras impurezas en el caucho de nitrilo.

#### Hinchamiento con agua

15 La determinación del hinchamiento con agua de los vulcanizados de caucho de nitrilo (WL) se realiza de acuerdo con la norma DIN 53 521. Apartándose de la norma la probeta cilíndrica presenta sin embargo a un diámetro de 36,6 mm un grosor de 4 mm. Se determina el aumento de peso en % en peso tras un almacenamiento de 7 días a 100 °C en agua desionizada.

#### Cauchos de nitrilo según la invención

20 Los cauchos de nitrilo según la invención presentan unidades de repetición de al menos un nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, de al menos un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales.

El dieno conjugado puede ser de cualquier naturaleza. Preferentemente se usan dienos conjugados (C4-C6). De manera especialmente preferente son 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno 1,3-pentadieno o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente 1,3-butadieno e isopreno o mezclas de los mismos. Se prefiere muy especialmente 1,3-butadieno.

25 Como nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado puede usarse cualquier nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado conocido, se prefieren nitrilos (C3-C5)- $\alpha,\beta$ -insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 1-cloroacrilonitrilo, etacrilonitrilo o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente acrilonitrilo.

Un caucho de nitrilo especialmente preferente es por lo tanto un copolímero de acrilonitrilo y 1,3-butadieno.

30 Además del dieno conjugado y del nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado se usan también uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, por ejemplo ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, sus ésteres o amidas.

Como ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados pueden usarse por ejemplo ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido itacónico. A este respecto se prefieren ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico. Tales cauchos de nitrilo se denominan en el estado de la técnica habitualmente también como cauchos de nitrilo carboxilados, o abreviado también como "XNBR".

35 Como ésteres de los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados se usan por ejemplo ésteres alquílicos, ésteres alcoxialquílicos, ésteres hidroxialquílicos o mezclas de los mismos.

40 Ésteres alquílicos de los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados especialmente preferidos 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 y (met)acrilato de laurilo. Especialmente se usa acrilato de n-butilo.

Ésteres alcoxialquílicos especialmente preferidos de los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados son (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo y (met)acrilato de metoxietilo. Especialmente se usa acrilato de metoxietilo.



Ésteres hidroxialquílicos especialmente preferidos de los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

5 Como ésteres de los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados se usan además por ejemplo (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de glicidilo, epoxi(met)acrilato de y (met)acrilato de uretano.

Otros monómeros posibles son compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno y vinilpiridina.

10 Los porcentajes de dieno conjugado y de nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado en los cauchos de nitrilo según la invención pueden variar en amplios intervalos. El porcentaje del o de la suma de los dienos conjugados se encuentra habitualmente en el intervalo del 20 al 95 % en peso, preferentemente en el intervalo del 40 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 60 al 85 % en peso, con respecto al polímero total. El porcentaje del o de la suma de los nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturados se encuentra habitualmente a del 5 al 80 % en peso, preferentemente a del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente a del 15 al 40 % en peso, con respecto al polímero total. Los porcentajes de los monómeros se suman en cada caso hasta el 100 % en peso.

15 Los monómeros adicionales pueden encontrarse en cantidades de desde el 0 hasta el 40 % en peso, preferentemente del 0,1 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 30 % en peso, con respecto al polímero total. En este caso se sustituyen los porcentajes correspondientes del o de los dienos conjugados y/o del o de los nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturados por los porcentajes de estos monómeros adicionales, sumando los porcentajes de todos los monómeros además en cada caso hasta el 100 % en peso.

20 Si como monómeros adicionales se usan ésteres del ácido (met)acrílico, entonces esto se realiza habitualmente en cantidades de desde el 1 hasta el 25 % en peso.

Si como monómeros adicionales se usan ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, entonces esto se realiza habitualmente en cantidades inferiores al 10 % en peso.

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

Los cauchos de nitrilo presentan habitualmente viscosidades Mooney (ML (1+4 @100 °C)) de desde 10 hasta 150, preferentemente desde 20 hasta 100 unidades Mooney. La viscosidad Mooney (ML (1+4@100 °C)) se determina por medio de un viscosímetro de discos de cizallamiento según la norma 53523/3 o ASTM D 1646 a 100 °C.

30 Las temperaturas de transición vítrea de los cauchos de nitrilo se encuentran habitualmente en el intervalo de -70 °C a +10 °C, preferentemente en el intervalo de -60 °C a 0 °C.

35 Se prefieren cauchos de nitrilo según la invención que presentan unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables. Asimismo se prefieren cauchos de nitrilo que presentan unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y uno o varios ácidos monocarboxílico o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, sus ésteres o amidas, y especialmente unidades de repetición de un éster alquílico de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, de manera muy especialmente preferente de (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.

40 Es además **objeto de la presente invención** un procedimiento para la producción de cauchos de nitrilo mediante polimerización en emulsión de al menos un nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, de al menos un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales en presencia de al menos un regulador del peso molecular, en el que el látex que contiene el caucho de nitrilo que se produce durante la polimerización se somete a una coagulación y el caucho de nitrilo coagulado se lava a continuación, **caracterizado porque**

45 (i) el látex obtenido durante la polimerización en emulsión antes de la coagulación presenta un valor de pH de al menos 6,

(ii) la coagulación de látex se realiza con el uso de al menos una sal de metal alcalino como agente de precipitación, sustituyéndose dado el caso hasta el 40 % en peso de la sal de metal alcalino por una sal de calcio,

(iii) se usa gelatina como agente de coprecipitación para la coagulación de látex,

50 (iv) se ajusta la temperatura del látex antes del contacto con el agente de coprecipitación (iii) hasta una temperatura de como máximo 50 °C y la temperatura se eleva a continuación hasta 100 °C y

(v) la coagulación de látex y/o el tratamiento del látex coagulado se realiza con el uso de agua que contiene

iones calcio, siempre que la coagulación se realice en ausencia de una sal de calcio.

La producción de los cauchos de nitrilo tiene lugar en el procedimiento según la invención mediante polimerización en emulsión.

5 Las polimerizaciones en emulsión se realizan con el uso de emulsionantes. Para ello el experto conoce y puede acceder a un gran espectro de emulsionantes. Como **emulsionantes** pueden usarse por ejemplo emulsionantes aniónicos o también emulsionantes neutros. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos, de manera especialmente preferente en forma de sales solubles en agua.

10 Como **emulsionantes aniónicos** pueden usarse ácidos de resina modificados que se **obtienen** mediante dimerización, desproporción, hidrogenación y modificación de mezclas de ácido de resina, que contienen ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palustrínico, ácido levopirámico. Un ácido de resina modificado especialmente preferido es el ácido de resina desproporcionado (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, volumen 31, página 345-355).

15 Como **emulsionantes aniónicos** pueden usarse también ácidos grasos. Éstos contienen de 6 a 22 átomos de C por molécula. Pueden estar completamente saturados o también contener uno o varios dobles enlaces en la molécula. Ejemplos de ácidos grasos son ácido caproico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico. Los ácidos carboxílicos se basan habitualmente en aceites o grasas de origen específico tales como por ejemplo aceite de ricino, semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de linaza, grasa de coco, aceite de semilla de palma, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de soja, aceite de pescado y sebo de ternera etc. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, volumen 13, página 75-108). Ácidos carboxílicos preferidos se derivan del ácido de grasa de coco y de sebo de ternera y están parcial o completamente hidrogenados.

Los ácidos carboxílicos de este tipo a base de ácidos grasos o ácidos de resina modificados se usan como sales de litio, sodio, potasio y de amonio. Se prefieren las sales de sodio y de potasio.

25 **Emulsionantes aniónicos** son además sulfonatos, sulfatos y fosfatos, que están unidos a un resto orgánico. Como resto orgánico se tienen en cuenta compuestos aromáticos alifáticos, aromáticos, alquilados, compuestos aromáticos condensados, así como compuestos aromáticos con puente de metileno, pudiendo estar los compuestos aromáticos condensados y con puente de metileno adicionalmente alquilados. La longitud de las cadenas de alquilo asciende a de 6 a 25 átomos de C. La longitud de las cadenas de alquilo unidas a los compuestos aromáticos se encuentra entre 3 y 12 átomos de C.

30 Los sulfatos, sulfonatos y fosfatos se usan como sales de litio, sodio, potasio y amonio. Se prefieren 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 con puente de metileno, sales de Na de naftalenosulfonatos alquilados así como las sales de Na de naftalenosulfonatos con puente de metileno, que también pueden estar oligomerizadas, encontrándose el grado de oligomerización entre 2 y 10. Habitualmente los ácidos naftalenosulfónicos alquilados y los ácidos naftalenosulfónicos con puente de metileno (y dado el caso alquilados) se encuentran como mezclas isoméricas, que pueden contener también más de 1 grupo ácido sulfónico (de 2 a 3 grupos ácido sulfónico) en la molécula. Se prefieren especialmente laurilsulfato de Na, mezclas de alquilsulfonato de Na con de 12 a 18 átomos de C, alquilarilsulfonatos de Na, diisobutilenaftalenosulfonato de sodio, mezclas de polinaftalenosulfonato con puente de metileno así como mezclas de arilsulfonato con puente de metileno.

45 **Emulsionantes neutros** se derivan de productos de adición del óxido de etileno y del óxido de propileno en compuestos con suficiente hidrógeno ácido. Entre estos figuran por ejemplo fenol, fenol alquilado y aminas alquiladas. El grado de polimerización medio de los epóxidos se encuentra entre 2 y 20. Ejemplos de emulsionantes neutros son nonilfenoles etoxilados con 8, 10 y 12 unidades de óxido de etileno. Los emulsionantes neutros no se usan solos habitualmente, sino en combinación con emulsionantes aniónicos.

Se prefieren las sales de Na y K de ácido abiético desproporcionado y de ácido graso de sebo parcialmente hidrogenado, así como mezclas de los mismos, laurilsulfato de sodio, alquilsulfonatos de Na, alquibencenosulfonato de sodio así como ácidos naftalenosulfónicos alquilados y con puente de metileno.

50 Los emulsionantes se usan en una cantidad de desde 0,2 hasta 15 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 12,5 partes en peso, de manera especialmente preferente de 1,0 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómero.

55 La polimerización en emulsión se realiza con el uso de los emulsionantes mencionados. En caso de que tras terminar la polimerización se obtengan látex que debido a una cierta inestabilidad tienden a una autoagulación anticipada, los emulsionantes mencionados pueden añadirse también para la estabilización posterior de los látex. Esto puede ser necesario antes de la eliminación de los monómeros sin reaccionar mediante tratamiento con vapor de agua así como antes de un almacenamiento del látex.

**Reguladores del peso molecular**

Para la **regulación del peso molecular** del caucho de nitrilo que se genera se usa al menos un regulador del peso molecular.

5 El regulador se usa habitualmente en una cantidad de desde 0,01 hasta 3,5 partes en peso, preferentemente de desde 0,05 hasta 2,5 partes en peso hasta 100 partes en peso de la mezcla de monómero.

10 Para ajustar el peso molecular pueden usarse ácidos carboxílicos que contienen mercaptano, alcoholes que contienen mercaptano, disulfuros de xantógeno, disulfuros de tiuram, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos aromáticos o alifáticos ramificados así como también mercaptanos lineales o ramificados. Estos compuestos presentan habitualmente de 1 a 20 átomos de carbono (véase Rubber Chemistry and Technology (1976), 49(3), 610-49 (Uranek, C. A.): "Molecular weight control of elastomers prepared by emulsion polymerization" y D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd London, 1975, página 329-381). Ejemplos de alcoholes que contienen mercaptano y ácidos carboxílicos que contienen mercaptano son monotoetilenglicol y ácido mercaptopropiónico.

15 Ejemplos de disulfuros de xantógeno son disulfuro de dimetilxantógeno, disulfuro de dietilxantógeno, y disulfuro de diisopropilxantógeno.

Ejemplos de disulfuros de tiuram son disulfuro de tetramiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram y disulfuro de tetrabutiltiuram.

20 Ejemplos de hidrocarburos halogenados son tetraclorometano, cloroformo, yoduro de metilo, diyodometano, difluorodiyodometano, 1,4-diyodobutano, 1,6-diyodoheptano, bromuro de etilo, yoduro de etilo, 1,2-dibromotetrafluoroetano, bromotrifluoroetano, bromodifluoroetano.

Ejemplos de hidrocarburos ramificados son aquéllos de los que puede desprenderse fácilmente un radical H. Ejemplos de ellos son tolueno, etilbenceno, cumeno, pentafeniletano, trifenilmetano, 2,4-difenil,4-metil-1-penteno, dipenteno así como terpenos tales como por ejemplo limoneno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -caroteno y  $\beta$ -caroteno.

25 Ejemplos de mercaptanos lineales o ramificados son n-hHexilmercaptano o también mercaptanos que contienen 12-16 átomos de carbono y al menos tres átomos de carbono terciario, estando unido el azufre a uno de estos átomos de carbono terciario. Estos mercaptanos son preferidos y pueden usarse o bien solos o bien en mezclas. Son adecuados por ejemplo los compuestos de adición de ácido sulfhídrico a propeno oligomerizado, especialmente propeno tetramérico, o a isobuteno oligomerizado, especialmente isobuteno trimérico, que en la bibliografía se denomina con frecuencia como dodecilmercaptano terciario ("t-DDM").

30 Alquiltios o mezclas (isoméricas) de alquiltios de este tipo pueden adquirirse comercialmente o bien los puede preparar el experto según procedimientos que se describen suficientemente en la bibliografía (véanse por ejemplo los documentos JP 07-316126, JP 07-316127 y JP 07-316128 así como los documentos GB 823.823 y GB 823.824.)

Un ejemplo de un alquiltiol que satisface la definición dada anteriormente es 2,2,4,6,6,8,8-pentametilheptan-4-tiol.

35 Asimismo puede usarse una mezcla de mercaptanos  $C_{12}$  que contiene

- 2,2,4,6,6-pentametilheptantol-4,
- 2,4,4,6,6-pentametilheptantol-2,
- 2,3,4,6,6-pentametilheptantol-2 y
- 2,3,4,6,6-pentametilheptantol-3,

40 que se describe junto con un procedimiento para su producción en la solicitud de patente alemana DE 102007024009. Esta mezcla especial puede obtenerse mediante reacción de ácido sulfhídrico con triisobuteno en un procedimiento continuo a temperaturas en el intervalo de 0 °C a -60 °C, en el que

(a) el ácido sulfhídrico se somete a un secado antes de la reacción,

45 (b) el triisobuteno usado presenta un contenido de agua de como máximo 70 ppm,

(c) como catalizador se usa trifluoruro de boro en cantidades de como máximo el 1,5 % en peso, con respecto al triisobuteno usado,

(d) la reacción se realiza en ausencia de compuestos que forman complejos con trifluoruro de boro y

(e) al finalizar la reacción, la mezcla de reacción se pone en contacto con una solución acuosa alcalina y se elimina el catalizador.

Los alquiltioles usados o sus mezclas se usan habitualmente en una cantidad de desde 0,05 hasta 3 partes en peso, preferentemente desde 0,1 hasta 1,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómero.

- 5 La dosificación del regulador del peso molecular o de la mezcla de reguladores del peso molecular tiene lugar o bien al inicio de la polimerización o también en porciones en el transcurso de la polimerización, prefiriéndose la adición en porciones de todos o los componentes individuales de la mezcla de reguladores durante la polimerización.

10 El regulador del peso molecular, debido a su función, se encuentra en cierta medida en forma de grupos terminales en el caucho de nitrilo. Si por lo tanto se usa por ejemplo un alquiltiol o una mezcla de alquiltioles, el caucho de nitrilo presenta en cierta medida grupos terminales alquiltio. En el caso de que se use la mezcla especial de mercaptanos C<sub>12</sub> descrita anteriormente, se trata por lo tanto de los grupos terminales tio correspondientes de los tioles contenidos en la mezcla de reguladores, es decir grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptan-4-tio y/o 2,4,4,6,6-pentametilheptan-2-tio y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptan-2-tio y/o 2,3,4,6,6-pentametilheptan-3-tio. Preferentemente un caucho de nitrilo de este tipo contiene grupos terminales 2,2,4,6,6-pentametilheptan-4-tio, 2,4,4,6,6-pentametilheptan-2-tio, 2,3,4,6,6-pentametilheptan-2-tio y 2,3,4,6,6-pentametilheptan-3-tio.

15 Para la iniciación de la polimerización en emulsión se usan normalmente **iniciadores de polimerización** que se descomponen en radicales (iniciadores de polimerización por radicales). A éstos pertenecen compuestos que contienen una unidad de -O-O- (compuestos peroxo) o una unidad N=N- (azocompuesto).

20 A los peroxocompuestos pertenecen peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos, peroxodifosfatos, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácidos, anhídridos de perácidos y peróxidos con dos restos orgánicos. Sales adecuadas del ácido peroxodisulfúrico y del ácido peroxodifosfórico son las sales de sodio, potasio y de amonio. Hidroperóxidos adecuados son por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno y hidroperóxido de p-mentano. 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. Azocompuestos adecuados son azobisisobutironitrilo, azobisvaleronitrilo y azobisciclohexanonitrilo.

25 Peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácidos, peroxodisulfato y peroxodifosfato se usan en combinación con agentes de reducción. Agentes de reducción adecuados son sulfenatos, sulfonatos, sulfoxilatos, ditionita, sulfito, metabisulfito, disulfito, azúcar, urea, tiourea, xantogenatos, tioxantogenatos, sales de hidrazinio, aminas y derivados de amina tales como anilina, dimetilaniilina, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. Sistemas de iniciador que consisten en un agente de oxidación y un agente de reducción, se denominan sistemas redox. Durante el uso de sistemas redox se usa con frecuencia adicionalmente sales de compuestos de metales de transición tales como hierro, cobalto o níquel en combinación con agentes complejantes adecuados tales como etilendiamintetraacetato de sodio, nitrilotriacetato de sodio así como fosfato de trisodio o bifosfato de tetrapotasio.

30 Sistemas redox preferidos son por ejemplo: 1) peroxodisulfato de potasio en combinación con trietanolamina, 2) peroxodifosfato de amonio en combinación con metabisulfito de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3) hidroperóxido de p-mentano / formaldehídosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe II (FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O), etilendiaminoacetato de sodio y fosfato de trisodio; 4) hidroperóxido de cumeno / formaldehídosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe II (FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O), etilendiaminoacetato de sodio y difosfato de tetrapotasio.

35 La cantidad de agente de oxidación asciende a de 0,001 a 1 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de monómero. La cantidad molar de agente de reducción se encuentra entre el 50% y el 500% con respecto a la cantidad molar del agente de oxidación usado.

La cantidad molar de agente complejante se refiere a la cantidad metal de transición usada y es habitualmente equimolar con la misma.

40 Para la realización de la polimerización se dosifican todos o componentes individuales del sistema de iniciador al inicio de la polimerización o durante la polimerización.

Se prefiere la adición en porciones de todos así como de componentes individuales del sistema de activador durante la polimerización. Mediante la adición secuencial puede controlarse la velocidad de la reacción.

El **tiempo de polimerización** se encuentra en el intervalo de 5 h a 15 h y depende esencialmente del contenido de acrilonitrilo de la mezcla de monómero y de la temperatura de polimerización.

45 La **temperatura de polimerización** se encuentra en el intervalo de 0 a 30 °C, preferentemente en el intervalo de 5 a 25 °C.

Al encontrarse los **rendimientos** en el intervalo del 50 al 90 %, preferentemente en el intervalo del 60 al 85 % se detiene la polimerización.

Para ello se añade a la mezcla de reacción un **agente de detención**. Son adecuados para ello por ejemplo

ditiocarbamato de dimetilo, nitrito de Na, mezclas de ditiocarbamato de dimetilo y nitrito de Na, hidrazina e hidroxilamina así como sales derivadas de los mismos tales como sulfato de hidrazinio y sulfato de hidroxilamonio, dietilhidroxilamina, diisopropilhidroxilamina, sales solubles en agua de hidroquinona, ditionita de sodio, fenil- $\alpha$ -naftilamina y fenoles aromáticos tales como terc-butilpirocatecol, o fenotiazina.

- 5 La **cantidad de agua** usada durante 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 manera especialmente preferente en el intervalo de 150 a 400 partes en peso agua con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómero.

10 Para la reducción de la viscosidad durante la polimerización, para el ajuste de pH así como como tampón de pH pueden añadirse sales a la fase acuosa durante la polimerización en emulsión. Sales típicas son sales de metales monovalentes en forma de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, cloruro de sodio y cloruro de potasio. Se prefieren hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, hidrogenocarbonato de sodio y cloruro de potasio. Las cantidades de estos electrolitos se encuentran en el intervalo de 0 a 1 partes en peso, preferentemente de 0 a 0,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómero.

- 15 La polimerización puede realizarse o bien de manera discontinua o también de manera continua en una cascada de calderas con agitación.

20 Para conseguir un desarrollo de la polimerización uniforme se usa para el inicio de la polimerización sólo una parte del sistema de iniciador y se dosifica posteriormente el resto durante la polimerización. Habitualmente se empieza la polimerización con del 10 al 80 % en peso, preferentemente el 30-50 % en peso de la cantidad total de iniciador. También es posible la dosificación posterior de componentes individuales del sistema de iniciador.

25 Se desea producir productos químicamente homogéneos, entonces se dosifica posteriormente acrilonitrilo o butadieno, cuando la composición se encuentra fuera de la relación de butadieno/acrilonitrilo azeotrópica. Preferentemente tiene lugar una dosificación posterior en el caso de tipos de NBR con contenidos de acrilonitrilo de desde el 10 hasta el 34 % en peso así como en el caso de los tipos con del 40 al 50 % en peso de acrilonitrilo (W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963). La dosificación posterior tiene lugar, tal como se indica por ejemplo en el documento DD 154 702, preferentemente controlada por ordenador a base de un programa informático.

Para eliminar los monómeros que no han reaccionado así como componentes volátiles se somete el látex detenido a una destilación con vapor de agua. Para ello se aplican temperaturas en el intervalo de 70 °C a 150 °C, reduciéndose la presión a temperaturas <100 °C.

- 30 Antes de la eliminación de los componentes volátiles puede tener lugar una estabilización posterior del látex. Para ello se usa convenientemente los emulsionantes mencionados anteriormente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 2,5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2,0 % en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

Antes o durante la coagulación de látex pueden añadirse al látex uno o varios protectores contra el envejecimiento. Para ello son adecuados protectores contra el envejecimiento fenólicos, amínicos y también otros.

- 35 Protectores contra el envejecimiento fenólicos adecuados son fenoles alquilados, fenol estirilizado, 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 con impedimento estérico que contienen grupos éster, fenoles con impedimento estérico que contienen tioéter, 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol) (BPH) así como tiobisfenoles con impedimento estérico.

40 En el caso de que una coloración del caucho no tenga importancia, se usan también protectores contra el envejecimiento amínicos por ejemplo mezclas de diaril-p-fenilendiaminas (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil- $\alpha$ -naftilamina (PAN), fenil- $\beta$ -naftilamina (PBN), preferentemente aquéllas a base de fenilendiamina. Ejemplos de fenilendiaminas 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.

45 A los otros protectores contra el envejecimiento pertenecen fosfitos tales como tris-(nonilfenil)fosfito, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (TMQ), 2-mercaptobencimidazol (MBI), metil-2-mercaptobencimidazol (MMBI), metilmercaptobencimidazol de zinc (ZMMBI). Los fosfitos se usan en general en combinación con protectores contra el envejecimiento fenólicos. TMQ, MBI y MMBI se usan sobre todo para tipos de NBR que se vulcanizan de manera peroxidica.

### Coagulación de látex

- 50 La coagulación de látex se realiza en el procedimiento según la invención con el uso de al menos una sal de metal alcalino como agente de precipitación, pudiendo sustituirse dado el caso hasta el 40 % en peso de la sal de metal alcalino por una sal de calcio. Al mismo tiempo tiene lugar la coagulación de látex y/o el tratamiento del látex coagulado con el uso de agua que contiene iones calcio, siempre que durante la coagulación de látex no esté presente ninguna sal de calcio.

5 Como sal de metal alcalino son adecuados por ejemplo cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, formiato de sodio, formiato de potasio así como acetato de sodio y acetato de potasio. Hasta el 40 % en peso de la sal alcalina puede sustituirse dado el caso por una sal de calcio tal como por ejemplo cloruro de calcio, formiato de calcio o nitrato de calcio. Preferentemente se usa cloruro de sodio o cloruro de potasio. También es adecuada una mezcla de al menos el 60 % en peso de cloruro de sodio y/o cloruro de potasio con como máximo un 40 % en peso de cloruro de calcio.

Para la coagulación de látex se usa habitualmente del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,3 al 10 % en peso del o de las sales de metal alcalino con respecto a caucho de nitrilo.

10 La concentración de sal de metal alcalino en la solución de agente de precipitación asciende habitualmente a del 0,1 al 35 % en peso, preferentemente del 0,5 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso.

La solución acuosa del agente de precipitación puede producirse con agua desionizada o agua no desionizada y que por lo tanto con iones calcio. El uso de agua no desionizada es entonces importante cuando la coagulación de látex tiene lugar en ausencia de una sal de calcio.

### 15 **Gelatina**

Además de los agentes de precipitación descritos anteriormente es importante que en el procedimiento según la invención se use gelatina como agente de coprecipitación.

20 La gelatina es una mezcla de polipéptidos que tras la obtención tiene pesos moleculares de aproximadamente 13.500 a 500.000 (determinado mediante electroforesis en gel de SDS o cromatografía en gel). La gelatina se obtiene principalmente mediante una hidrólisis más o menos intensa del colágeno contenido en la corteza del cerdo, en la piel de vaca/ternera así como sus huesos. Una descripción de la gelatina así como su producción se encuentra en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 12, Verlag Chemie, Weinheim-Nueva York /1976), página 211-220. La gelatina se encuentra comercialmente disponible como granulado, gelatina en láminas y como solución. La composición de aminoácidos corresponde en gran medida a la del colágeno a partir del que se ha obtenido, y comprende, a excepción del triptófano y la metionina, todos los aminoácidos esenciales; el aminoácido guía es hidroxiprolina. La gelatina contiene el 84-90 % de proteína y el 2-4% de sustancias minerales como agua hasta el 100%.

30 Se diferencian dos modos de producción: el "procedimiento ácido" proporciona las denominadas gelatinas encurtidas en ácido y el "procedimiento alcalino" proporciona las denominadas gelatinas encurtidas en álcali. La materia prima para las gelatinas encurtidas en ácido (principalmente piel y corteza de cerdo) se somete a un proceso de disgregación ácido de varios días. En el caso de la producción de las gelatinas encurtidas en álcali se trata piel de vaca (capa intermedia entre la dermis y la hipodermis) o huesos durante 10-20 días con álcali.

35 Para el uso como agente de coprecipitación en el caso de la coagulación de látex son adecuados todos los tipos de gelatina, siendo especialmente adecuados tipos con altos pesos moleculares, especialmente aquéllos con una viscosidad >10 cP en una solución acuosa al 10 %.

La gelatina se usa con respecto al caucho de nitrilo con 10 ppm al 2 % en peso, preferentemente 30 ppm al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente de 50 a 1000 ppm con respecto al caucho de nitrilo.

40 Para la coagulación de látex se disuelve la gelatina preferentemente en la solución acuosa de agente de precipitación, es decir la solución de la sal de metal alcalino. La solución de agente de precipitación contiene habitualmente del 0,1 al 35 % en peso de la sal de metal alcalino, prefiriéndose del 0,1 al 30 % en peso preferentemente y prefiriéndose especialmente del 5 - 25 % en peso. La concentración de gelatina en la solución de agente de precipitación se encuentra en el intervalo del 0,001 al 3 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,01 al 1 % en peso.

45 Para la coagulación se usa el látex con un valor de pH de al menos 6, preferentemente > 6. Dado el caso se ajusta este valor de pH mediante la adición de una base, preferentemente de amoníaco o de hidróxido de sodio o de potasio. No se usan ácidos en la coagulación de látex según el procedimiento según la invención.

El látex usado para la coagulación tiene convenientemente una concentración en sólidos en el intervalo del 1 al 40 % en peso, preferentemente en el intervalo del 5 al 35 % en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 10 al 30 % en peso.

50 La coagulación de látex tiene lugar de manera continua o de manera discontinua. Se prefiere una coagulación continua que se realiza con ayuda de boquillas.

En una forma de realización ventajosa del procedimiento según la invención se añade la solución que contiene gelatina de la sal de metal alcalino al látex. Alternativamente puede colocarse también el látex y añadirse la solución salina que contiene gelatina al látex.

5 En el caso de la coagulación discontinua así como la coagulación continua del látex, la temperatura del látex antes del contacto con la gelatina ha de ajustarse a un valor de como máximo 50 °C, preferentemente < 50 °C, de manera especialmente preferente <40 °C y calentarse la mezcal tras el contacto hasta una temperatura de hasta 100 °C, preferentemente hasta una temperatura en el intervalo de 70 a 100 °C. De esta manera puede reducirse inesperadamente el uso de sal necesaria para una coagulación de látex cuantitativa y aumentarse la cantidad de impurezas que se producen durante la coagulación de látex en el suero. Además se reduce el porcentaje de grano fino resultante durante la coagulación de látex, y se generan partículas más gruesas, separables por filtración, con diámetros > 5 mm.

#### Lavado del caucho de nitrilo coagulado

10 Tras la coagulación el caucho de nitrilo se encuentra habitualmente en forma de los denominados grumos. El lavado del NBR coagulado se denomina por tanto también como lavado de grumos. Para el lavado de estos grumos coagulados puede usarse o bien agua desionizada, (también abreviada como "DW") o agua no desionizada (también abreviada como "BW"). El agua no desionizada contiene iones calcio.

15 Siempre que la coagulación del látex se realice con un sal de metal alcalino en combinación con gelatina, sin que se sustituya hasta el 40 % en peso de la sal de metal alcalino con una sal de calcio, entonces se introduce un contenido de calcio de una de las dos formas siguientes en el caucho de nitrilo: o bien puede usarse en el lavado del NBR coagulado agua no desionizada y por lo tanto que contiene iones Ca (agua "BW"), o bien para la producción de la solución de agente de precipitación se usa agua no desionizada. También pueden combinarse ambas medidas entre sí.

20 El lavado se realiza a una temperatura en el intervalo de 15 a 90 °C, prefiriéndose una temperatura en el intervalo de 45 a 90 °C.

La cantidad el agua de lavado asciende a de 0,5 a 500 partes en peso, preferentemente de 1 a 300 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

25 Preferentemente se someten los grumos de caucho a un lavado de varias etapas, deshidratándose parcialmente los grumos de caucho entre las etapas de lavado individuales. Las humedades residuales de los grumos entre las etapas de lavado individuales se encuentran en el intervalo del 5 al 100 % en peso, preferentemente en el intervalo del 7 al 50 % en peso. El número de etapas de lavado se encuentra habitualmente a de 1 a 7, preferentemente a de 1 a 3. El lavado se realiza de manera discontinua o de manera continua. Preferentemente se usa un procedimiento de varias etapas, continuo, prefiriéndose para el manejo cuidadoso con agua un lavado a contracorriente.

#### 30 Eliminación del agua y secado:

Tras finalizar el lavado tiene lugar normalmente una deshidratación de los grumos de caucho de nitrilo. Esto se produce habitualmente en dos etapas. En la 1ª etapa se deshidratan previamente los grumos de caucho mecánicamente. En la 2ª etapa se evapora el resto del agua. Tanto la deshidratación previa como el secado tienen lugar preferentemente de manera continua. Para la deshidratación previa mecánica son adecuados tornillos sin fin de colador, en los que el agua se exprime lateralmente a través de ranuras de colador o tornillos sin fin en los que la deshidratación mecánica tiene lugar contra la corriente de producto (principio de Welding).

35 El ajuste del contenido de cationes especial del caucho de nitrilo puede influirse adicionalmente y cuando se desee por medio del grado de la deshidratación mecánica. Esto no es obligatorio, pero se ofrece especialmente cuando se aplica un denominado **lavado ineficaz**. Un lavado eficaz proporciona ya los contenidos de cationes adecuados. Los contenidos de agua tras la deshidratación previa mecánica se encuentran en el intervalo del 5 al 25 % en peso. Para el ajuste de la mezcla de cationes que permanece en el producto ha dado buen resultado que los contenidos de agua tras la deshidratación previa mecánica asciendan a del 5 al 15 % en peso, especialmente del 5 al 10 % en peso.

40 El secado del caucho de nitrilo previamente deshidratado tiene lugar en un secador de lecho fluidizado en un secador de placas. Las temperaturas durante el secado se encuentran a de 80 a 150 °C. Se prefiere un secado con programa de temperatura, reduciéndose la temperatura hacia el final del proceso de secado.

45 Sorprendentemente los cauchos de nitrilo según la invención que presentan un índice iónico de fórmula general (I), presentan una alta estabilidad en almacenamiento LS de como máximo 5 unidades Mooney, una alta velocidad de vulcanización, buenas propiedades mecánicas así como el bajo hinchamiento deseado con agua de los vulcanizados.

50 La alta estabilidad en almacenamiento ha tenido ya durante el secado del caucho de nitrilo consecuencias positivas, dado que de lo contrario durante este secado tiene lugar ya de forma indeseada un cierto envejecimiento del caucho. Mediante la alta estabilidad en almacenamiento se facilita el ajuste de una viscosidad Mooney objetivo predeterminada. De este modo se reduce la cantidad de caucho de nitrilo no según las especificaciones. Además, a partir de la alta estabilidad en almacenamiento resulta una reducción de las reclamaciones que resultan por la modificación de la viscosidad Mooney durante largos tiempos de almacenamiento o de transporte. Los cauchos

según la invención son adecuados para la producción reproducible de mezclas vulcanizables. Las piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de esto mediante vulcanización se caracterizan por lo tanto también por un perfil de propiedades mecánico y físico reproducible.

5 Un bajo hinchamiento con agua de vulcanizados de caucho de nitrilo es importante para materiales para juntas, así como para tubos flexibles o condiciones que entran en contacto con el agua o con medios que contienen agua.

Además de la buena estabilidad en almacenamiento los cauchos de nitrilo según la invención presentan también la alta velocidad de vulcanización deseada (diferencia de tiempo de postvulcanización menos tiempo de prevulcanización), y los vulcanizados obtenidos disponen de un nivel de módulo muy bueno.

10 Es por tanto **objeto de la invención** también el uso de los cauchos de nitrilo según la invención para la producción de mezclas vulcanizables que contienen al menos un caucho de nitrilo según la invención, al menos un agente reticulante y dado el caso otros aditivos.

La producción de estas mezclas vulcanizables tiene lugar mediante mezclado de al menos un caucho de nitrilo según la invención, al menos un agente de reticulación y dado el caso otros aditivos.

15 Como **agentes de reticulación** se tienen en cuenta por ejemplo agentes de reticulación peroxídicos tales como peróxido de bis(2,4-diclorobencilo), peróxido de dibenzoilo, 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-butilperoxil-isopropil)-benceno, peróxido de di-t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano-3.

20 Puede ser ventajoso, además de estos agentes de reticulación peroxídicos usar también otros aditivos, con cuya ayuda pueda aumentarse el rendimiento de reticulación: para ello son adecuados por ejemplo icocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, trimelitato de trialilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de Zn, dimetacrilato de Zn, 1,2-polibutadieno o N,N'-m-fenilen-dimaleinimida.

25 La cantidad total del o de los agentes de reticulación se encuentra habitualmente en el intervalo de 1 a 20 phr, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 15 phr y de manera especialmente preferente en el intervalo de 2 a 10 phr, con respecto al caucho de nitrilo.

Como agentes de reticulación pueden usarse también azufre en forma elemental soluble o no soluble o donadores de azufre.

30 Como donadores de azufre se tienen en cuenta por ejemplo disulfuro de dimorfolilo (DTDM), 2-morfolinoditiobenzotiazol (MBSS), disulfuro de caprolactama, tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), y disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD).

También en el caso de la vulcanización de azufre de los cauchos de nitrilo según la invención es posible usar aún más aditivos, con cuya ayuda puede aumentarse el rendimiento de reticulación. Fundamentalmente la reticulación puede tener lugar sólo también con azufre o donadores de azufre.

35 Por el contrario, la reticulación de los cauchos de nitrilo según la invención puede tener lugar también sólo en presencia de los aditivos mencionados anteriormente, es decir sin la adición de azufre elemental o donadores de azufre.

40 Como aditivos con cuya ayuda puede aumentarse el rendimiento de reticulación, son adecuados por ejemplo ditiocarbamatos, tiurams, tiazoles, sulfenamidas, xantogenatos, derivados de guanidina, caprolactamas y derivados de tiourea.

45 Como ditiocarbamatos pueden usarse por ejemplo: dimetilditiocarbamato de amonio, dietilditiocarbamato de sodio (SDEC), dibutil-ditiocarbamato de sodio (SDBC), dimetilditiocarbamato de zinc (ZDMC), dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC), dibutilditiocarbamato de zinc (ZDBC), etilfenilditiocarbamato de zinc (ZEPC), dibencilditiocarbamato de zinc (ZBEC), pentametilditiocarbamato de zinc (Z5MC), dietilditio-carbamato de telurio, dibutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel y diisonilditio-carbamato de zinc.

Como tiuramos pueden usarse por ejemplo: disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), sulfuro de tetrametiltiuramonio (TMTM), disulfuro de dimetildifeniltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram y disulfuro de tetraetiltiuram (TETD),

50 Como tiazoles pueden usarse por ejemplo: 2-mercaptobenzotiazol (MBT), disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), mercaptobenzotiazol de zinc (ZMBT) y 2-mercaptobenzotiazol de cobre.

Como derivados de sulfenamida pueden usarse por ejemplo: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS), N,N'-dicrohexil-2-benzotiazilsulfenamida (DCBS), 2-morfolinotio-benzotiazol (MBS), N-oxidietiltiocarbamil-N-terc-butilsulfenamida y oxidietiltiocarbamil-N-oxietilsulfenamida.



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

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

- 5 Como ditiofosfatos pueden usarse por ejemplo: dialquilditiofosfatos de zinc (longitud de cadena del resto alquilo C2 a C16), dialquilditiofosfatos de cobre (longitud de cadena de los restos alquilo C2 a C16) y sulfuro de ditiofosforilo.

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

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

- 10 Asimismo como aditivos son adecuados por ejemplo: diamindiisocianato de zinc, hexametilentetramina, 1,3-bis(citraconimidometil)benceno así como disulfanos cíclicos.

- 15 Los aditivos mencionados como también los agentes de reticulación pueden usarse tanto individualmente como en mezclas. Preferentemente se usan las siguientes sustancias para la reticulación de los cauchos de nitrilo: azufre, 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de tetrametiluram, monosulfuro de tetrametiluram, dibencilditiocarbamato de zinc, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, dialquilditiofosfato de zinc, disulfuro de dimorfolilo, dietilditiocarbamato de telurio, dibutilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de zinc, dimetilditiocarbamato de zinc y ditio-bis-caprolactama.

- 20 Los agentes de reticulación y los aditivos mencionados anteriormente pueden usarse en cada caso en cantidades de 0,05 a 10 phr, preferentemente de 0,1 a 8 phr, especialmente de 0,5 a 5 phr (dosificación individual, en cada caso con respecto a la sustancia activa).

- 25 En el caso de la reticulación de azufre según la invención es dado el caso también útil, además de los agentes de reticulación y los aditivos mencionados anteriormente usar también otras sustancias orgánicas o inorgánicas, por ejemplo: óxido de zinc, carbonato de zinc, óxido de plomo, óxido de magnesio, óxido de calcio, ácidos grasos saturados o insaturados y sus sales de zinc, polialcoholes, aminoalcoholes, tales como por ejemplo trietanolamina así como aminas tales como por ejemplo dibutilamina, dicitohexilamina, ciclohexiletilamina y polieteraminas.

Además pueden usarse también retardadores de prevulcanización. A éstos pertenecen ciclohexiltioftalimida (CTP), N,N'-dinitrosopentametilentetramina (DNPT), anhídrido del ácido ftálico (PTA) y difenilnitrosamina. Se prefiere ciclohexiltioftalimida (CTP).

- 30 Además de la adición del o de los agentes de reticulación puede mezclarse el caucho de nitrilo según la invención también con otros aditivos de caucho habituales adicionales.

Éstos incluyen por ejemplo las sustancias típicas y conocidas por el experto tales como cargas, activadores de cargas, protectores del ozono, protectores contra el envejecimiento, agentes antioxidación, adyuvantes de procesamiento, aceites extensores, ablandadores, materiales de refuerzo y agentes de desmoldeo.

- 35 Como **cargas** pueden usarse por ejemplo negro de humo, ácido silícico, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de hierro, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, silicatos de aluminio, tierras de diatomeas, talco, caolín, bentonita, nanotubos de carbono, teflón (el último preferentemente en forma de polvo), o silicatos.

- 40 Como **activadores de cargas** se tienen en cuenta especialmente silanos orgánicos, tales como por ejemplo viniltrimetoxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletioxisilano, isoctiltrimetoxisilano, isoctiltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano o (octadecil)metildimetoxisilano. Otros activadores de cargas representan por ejemplo sustancias tensioactivas tales como trietanolamina y etilenglicoles con pesos moleculares de 74 bis 10.000 g/mol. La cantidad de activadores de cargas asciende habitualmente a de 0 a 10 phr, con respecto a 100 phr del caucho de nitrilo.

- 45 Como **protector contra el envejecimiento** pueden añadirse a las mezclas vulcanizables aquéllos que se han descrito ya en el contexto de la coagulación de látex en esta solicitud. Se usan habitualmente en cantidades de 0 a 5 phr, preferentemente de 0,5 a 3 phr, con respecto a 100 phr del caucho de nitrilo.

- 50 Como **agentes de desmoldeo** pueden tenerse en cuenta por ejemplo: ácidos grasos y oleicos saturados y parcialmente insaturados y sus derivados (ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos), que se usan preferentemente como componentes de mezclas, además productos que pueden aplicarse sobre la superficie del molde, tales como por ejemplo productos a base de compuestos de silicón de bajo peso molecular, productos a base de fluoropolímeros así como productos a base de resinas fenólicas.

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

También es posible el refuerzo con elementos de solidez (fibras) de vidrio, según las enseñanzas del documento US-A-4.826.721 así como el refuerzo mediante cables, tejidos, fibras de poliamidas alifáticas y aromáticas (Nilon®, Aramida ®), poliésteres y productos de fibras naturales.

Es **objeto de la invención** además un procedimiento para la producción de piezas moldeadas a base de al menos un caucho de nitrilo según la invención, que se caracteriza porque se vulcaniza la mezcla vulcanizable descrita anteriormente en un procedimiento de moldeo, preferentemente con la aplicación del moldeo por inyección.

Es por lo tanto **objeto de la invención** asimismo la pieza moldeada que puede obtenerse mediante el procedimiento de vulcanización mencionado anteriormente.

Mediante este procedimiento pueden producirse una pluralidad de piezas moldeadas, así por ejemplo una junta, una tapa, un tubo flexible o una membrana. Especialmente los cauchos de nitrilo según la invención son adecuados con el índice iónico especial para la producción de una junta anular en O, una junta plana, un aro de retención, un manguito de obturación, una tapa de obturación, una caperuza guardapolvo, una obturación de conector, un tubo flexible termoaislante (con y sin adición de PVC), un tubo flexible de refrigerador de aceite, un tubo flexible de aspiración de aire, un tubo flexible de servocontrol o una membrana de bombeo.

Alternativamente a la producción directa de piezas moldeadas a base del caucho de nitrilo según la invención es también posible que en la producción del caucho de nitrilo según la invención se incluya o bien (i) una reacción de metátesis o bien (ii) una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior o (iii) sólo una hidrogenación. Estas dos reacciones de metátesis o de hidrogenación se describen en la bibliografía y son ampliamente conocidas por el experto.

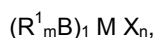
La metátesis se conoce por ejemplo por el documento WO-A-02/100941 así como el documento WO-A-02/100905.

Una hidrogenación puede realizarse con el uso de catalizadores de hidrogenación homogéneos o heterogéneos. Asimismo es posible realizar la hidrogenación *in situ*, es decir en el mismo recipiente de reacción, en el que dado el caso ha tenido lugar previamente también la degradación por metátesis y sin necesidad de aislar el caucho de nitrilo degradado. El catalizador de hidrogenación se añade simplemente al recipiente de reacción.

Los catalizadores usados se basan habitualmente en rodio, rutenio o titanio, pero también pueden usarse platino, iridio, paladio, renio, rutenio, osmio, cobalto o cobre o bien como metal o bien también 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 a continuación y se conocen por el documento DE-A-25 39 132 y el documento EP-A-0 471 250

La hidrogenación selectiva puede conseguirse por ejemplo en presencia un catalizador que contiene rodio o rutenio. Puede usarse por ejemplo un catalizador de fórmula general



en la que M es rutenio o rodio,  $R^1$  son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo C1-C8, un grupo cicloalquilo C4-C8, un grupo arilo C6-C15 o un grupo aralquilo C7-C15. B es fósforo, arsénico, azufre o un grupo sulfóxido S=O, X es hidrógeno o un anión, preferentemente halógeno y de manera especialmente preferente cloro o bromo, 1 es 2, 3 ó 4, m es 2 ó 3 y n es 1, 2 ó 3, preferentemente 1 ó 3. Catalizadores preferidos son cloruro de tris(trifenilfosfin)-rodio (I), cloruro de tris(trifenilfosfin)-rodio (III) y cloruro de tris(dimetilsulfóxido)-rodio (III) así como hidruro de tetrakis(trifenilfosfin)-rodio de fórmula  $(C_6H_5)_3P)_4RhH$  y los compuestos correspondientes en los que la trifenilfosfina se ha sustituido completa 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 manera especialmente preferente en el intervalo de 0,1-0,3 % en peso con respecto al peso del polímero.

Habitualmente es útil usar el catalizador junto con un co-catalizador, que es un ligando de fórmula  $R^1_m B$ , presentando  $R^1$ , m y B los significados indicados anteriormente para el catalizador. Preferentemente m es igual a 3, B es igual a fósforo y los restos  $R^1$  pueden ser iguales o distintos. Preferentemente se trata de co-catalizadores con restos trialquilo, tricicloalquilo, triarilo, triaralquilo, diaril-monoalquilo, diaril-monocicloalquilo, dialquil-monoarilo, dialquilmonocicloalquilo, dicicloalquil-monoarilo o dicicloalquil-monoarilo.

Ejemplos de co-catalizadores se encuentran por ejemplo en el documento US-A-4.631.315. El co-catalizador preferido es trifenilfosfina. El co-catalizador se usa preferentemente en cantidades en un intervalo del 0,3-5 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,5-4 % en peso, con respecto al peso del caucho de nitrilo que va a

5 hidrogenarse. Preferentemente la relación en peso del catalizador que contiene rodio con respecto al co-catalizador se encuentra además en el intervalo de 1:3 a 1:55, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1:5 a 1:45. Con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que va a hidrogenarse se usan de manera adecuada de 0,1 a 33 partes en peso del cocatalizador, preferentemente de 0,5 a 20 y de manera muy especialmente preferente de 1 a 5 partes en peso, especialmente más de 2 pero menos de 5 partes en peso de co-catalizador con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que va a hidrogenarse.

10 La realización práctica de esta hidrogenación es ampliamente conocida por el experto por el documento US-A-6.683.136. Ésta tiene lugar habitualmente, sometiendo el caucho de nitrilo que va a hidrogenarse en un disolvente tal como tolueno o monoclorobenceno a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C y a una presión en el intervalo de 5.000 a 15.000 kPa durante de 2 a 10 h con hidrógeno.

Por hidrogenación se entiende en el contexto de esta invención una reacción de los dobles enlaces presentes en el caucho de nitrilo al principio en al menos un 50 %, preferentemente un 70-100%, de manera especialmente preferente un 80-100%.

15 En el caso del uso de catalizadores heterogéneos se trata habitualmente de catalizadores soportados a base de paladio, que están soportados por ejemplo sobre carbono, ácido silícico, carbonato de calcio o sulfato de bario.

20 Los cauchos de nitrilo dado el caso hidrogenados obtenidos tras la reacción de metátesis y/o de hidrogenación de los cauchos de nitrilo según la invención pueden introducirse de manera análoga a los cauchos de nitrilo según la invención en composiciones vulcanizables y se usan para la producción de vulcanizados y piezas moldeadas a base de tales vulcanizados. Estos cauchos de nitrilo dado el caso hidrogenados presentan viscosidades Mooney (ML (1+4 @100 °C)) de 1 a 50, preferentemente de 1 a 40 unidades Mooney. La viscosidad Mooney (ML (1+4@100 °C)) se determina por medio de un viscosímetro de discos de cizallamiento según la norma 53523/3 o ASTM D 1646 a 100 °C.

### Ejemplos:

#### I Determinación de los contenidos de cationes

25 Para la determinación de los contenidos de cationes se disgregaron 0,5 g de los cauchos de nitrilo mediante calcinación seca a 550 °C en el crisol de platino con posterior disolución de las cenizas en ácido clorhídrico. Tras la dilución adecuada de la solución de degradación con agua desionizada se miden los contenidos de metal mediante ICP-OES (*inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*) a las siguientes longitudes de onda:

calcio: 317,933 nm,

30 magnesio: 285,213 nm

potasio: 766,491 nm,

sodio: 589,592 nm

35 con respecto a disoluciones de calibración ajustadas con matriz de ácido. Según la concentración de los elementos en la disolución de degradación o la sensibilidad del aparato de medición usado se ajustaron las concentraciones de las disoluciones 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, capítulos 9.1, 9.1.1, 9.1.2 y 9.1.3; página 251-262)

#### II Estabilidad en almacenamiento

40 Los cauchos de NBR secados se caracterizaron mediante la viscosidad Mooney antes y después de un almacenamiento en aire caliente durante 48 horas a 100 °C, es decir la determinación de la viscosidad Mooney tuvo lugar una vez directamente tras el secado (es decir antes del envejecimiento en aire caliente) así como a continuación tras envejecimiento en aire caliente durante 48 horas a 100 °C.

#### III Comportamiento de prevulcanización y velocidad de vulcanización

45 El **comportamiento de prevulcanización** (Mooneyscorch) se determina con ayuda de un viscosímetro de discos de cizallamiento según la norma 53 523 a 120 °C. Para la determinación se usa un pequeño rotor (S). MS 5 (120 °C) significa el tiempo en minutos, en el que el valor de Mooney aumenta 5 unidades Mooney con respecto al valor mínimo.

50 La **velocidad de vulcanización** se determina según la norma 53 529, parte 3 a 160 °C con ayuda de un reómetro de la empresa Monsanto (MDR 2000E) como diferencia de  $t_{90} - t_{10}$ , siendo  $t_{10}$  y  $t_{90}$  los tiempos de vulcanización en los que se han alcanzado grados de vulcanización final del 10 % o del 90%.

**IV Propiedades mecánicas**

Las **propiedades mecánicas** de los cauchos (tales como valor de tensión a las distintas extensiones, resistencia a la rotura por tracción y alargamiento de rotura) se determinan en vulcanizados según la norma 53 504.

**V Hinchamiento con agua**

- 5 La determinación del hinchamiento con agua de los vulcanizados de caucho de nitrilo (WL) tiene lugar según la norma **53 521**, presentando la probeta cilíndrica apartándose de la norma a un diámetro de 36,6 mm un grosor de 4 mm. Se determina el aumento de peso en % en peso tras un almacenamiento de 7 días a 100 °C en agua desionizada.

**VI Contenido de cloro**

- 10 El contenido de cloro de los cauchos de nitrilo según la invención se determina tal como sigue de acuerdo con la norma DIN EN 14582, Procedimiento A: se degrada la muestra de caucho de nitrilo en un recipiente a presión según Parr en una masa fundida de peróxido de sodio y nitrato de potasio. A la masa fundida generada se le añade solución de sulfito y se acidifica con ácido sulfúrico. En la solución obtenida de este modo se determina el cloruro generado mediante una valoración potenciométrica con solución de nitrato de plata y se calcula como cloro.
- 15 Siempre que a continuación en las tablas se indique la abreviatura TA, significa una temperatura de 20 °C +/- 2 °C. Los ejemplos de comparación están señalados en las tablas en cada caso por una "V" antes de la numeración del ejemplo.

**A Producción de NBR mediante polimerización en emulsión**

- 20 A base de la formulación indicada en la siguiente tabla 1 se produjo un látex de NBR. Todas las sustancias usadas están indicadas en partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómero. La polimerización tuvo lugar a una temperatura de 20 °C, durante una duración de 7 horas hasta alcanzar una conversión de polimerización del 74 %.

Tabla 1

<b>Producción de látex</b>	<b>Partes en peso</b>
Butadieno	56
Acrilonitrilo	44
Cantidad de agua total	200
Erkantol® BXG <sup>1)</sup>	2,8
Baykanol® PQ <sup>2)</sup>	0,84
Sal de K del ácido graso de coco	0,56
KOH	0,05
t-DDM <sup>6)</sup>	0,33/0,33
Peroxodisulfato de potasio <sup>3)</sup>	0,27
Tris-( $\alpha$ -hidroxi-etil)-amina <sup>4)</sup>	0,15
Ditionita de Na <sup>5)</sup>	1,19
Dietilhidroxilamina	0,5
Hidróxido de potasio	1,28

- <sup>1)</sup> Sal de sodio de una mezcla de ácidos naftalenosulfónicos mono y disulfonados con sustituyentes oligoméricos de isobutileno Erkantol® BXG)
- <sup>2)</sup> Sal de sodio del sulfonato de metileno a naftaleno (Baykanol® PQ, Lanxess Deutschland GmbH)
- <sup>3)</sup> Número de pedido de Aldrich: 21,622-4
- <sup>4)</sup> Número de pedido de Aldrich: T5,830-0
- <sup>5)</sup> Número de pedido de Aldrich: 15,795-3
- <sup>6)</sup> t-DDM (dodecilmercaptano terciario): mezcla de mercaptano C<sub>12</sub> de Lanxess Deutschland GmbH

Si en la tabla 1 mencionada anteriormente están indicados dos valores numéricos en una columna, esto significa que la cantidad total de la sustancia usada respectiva no se dosificó en una única porción, sino que se depositó previamente una primera parte al inicio de la polimerización y se dosificó posteriormente una segunda parte. Las condiciones, en las tuvo lugar esta dosificación posterior, se indican a continuación.

La producción del látex de NBR tuvo lugar de manera discontinua en un autoclave 2 m<sup>3</sup> con agitador. En el caso de la mezcla madre se usaron 350 kg de la mezcla de monómero y una cantidad de agua total de 700 kg. En 600 kg de esta cantidad de agua se depositaron previamente los emulsionantes Erkantol® BXG (9,8 kg), Baykanol® PQ (2,94 kg) y la sal de potasio del ácido graso de coco (1,96 kg) con 180 g de hidróxido de potasio en el autoclave y se lavaron con una corriente de nitrógeno. Tras finalizar el lavado con nitrógeno se añadieron los monómeros desestabilizados (196 kg de butadieno y 154 kg de acrilonitrilo) y una cantidad parcial del regulador t-DDM (1,16 kg) al reactor. Después se cerró el reactor. La cantidad residual de agua (100 kg) se usó para la producción de las disoluciones acuosas de tris-( $\alpha$ -hidroxi-etil)-amina, peroxodisulfato de potasio y las disoluciones de agentes de detención. Mediante la adición de disoluciones acuosas de 950 g de peroxodisulfato de potasio (correspondiente a las 0,27 partes en peso según la tabla 1) y 530 g de tris-( $\alpha$ -hidroxi-etil)-amina (correspondiente a las 0,15 partes en peso según la tabla 1) se inició la polimerización a 20 °C y se mantuvo durante todo el tiempo a esta temperatura. El transcurso de la polimerización tuvo lugar mediante determinaciones de conversión gravimétricas. En el caso de una conversión por polimerización del 15 % se dosificaron posteriormente 1,16 kg de regulador t-DDM (correspondiente a 0,33 partes en peso según la tabla 1). Al alcanzar el 74 % de conversión (7 h) se detuvo la polimerización mediante la adición de una solución acuosa de ditionita de sodio/(N,N-dietilhidroxilamina (DEHA) e hidróxido de potasio. Los monómeros sin reaccionar y otros componentes volátiles se eliminaron por medio de destilación con vapor de agua.

Antes de la coagulación se mezcló el látex de NBR con una cantidad de 1,0 parte en peso de 4-metil-2,6-terc-butilfenol (Vulkanox® KB de Lanxess Deutschland GmbH) con respecto a 100 partes en peso de sólido. Para ello se usó una dispersión al 50 % de Vulkanox® KB en agua. La **dispersión de Vulkanox® KB** se basaba en la siguiente formulación, teniendo lugar la producción a de 95 a 98 °C con ayuda de un Ultraturrax:

360 g de agua desionizada (agua DW)

40 g de alquilfenolpoliglicoléter (Emulgator NP® 10 de Lanxess Deutschland GmbH)

400 g de Vulkanox® KB de Lanxess Deutschland GmbH

Datos característicos del látex obtenido de esta manera se resumen en la siguiente **tabla 2**.

Tabla 2

Diámetro de partícula (d <sub>50</sub> ) [nm]	32
Contenido de sólidos [% en peso]	21,3
Valor de pH	10,9
Contenido de acrilonitrilo [% en peso]	38,6%

**B Tratamiento del látex**

5 La concentración de la solución salina así como las cantidades de sal usadas para la precipitación se calcularon en cada caso sin agua de cristalización. Las sales usadas durante la coagulación de látex, la concentración de las soluciones salinas, las cantidades de sal usadas con respecto al caucho de NBR, la temperatura de coagulación, la temperatura durante el lavado así como la duración del lavado se enumeran en las siguientes tablas.

Los tipos de gelatina usados se adquirieron de la Gelatinefabrik antiguamente Koepff & Söhne/Heilbronn. Las magnitudes características usadas durante los ensayos para los distintos tipos de gelatina tales como el tipo de encurtido de la gelatina (“en ácido” o “en álcali”), el punto isoeléctrico (IEP) y la viscosidad de disoluciones al 10 % en agua se basan en los datos del fabricante.

10 Para la preparación de las soluciones de gelatina se hinchó en primer lugar la gelatina de ½ a 1 h a temperatura ambiente en agua y después se disolvió con calentamiento. La adición de la sal alcalina tuvo lugar en cada caso tras la disolución completa de la gelatina.

15 En la 1ª **serie de ensayos** (Tabla 3) se sometió a ensayo la influencia del tipo de gelatina sobre su actividad de coagulación. En el ensayo de referencia no según la invención, en el que no se usó ninguna gelatina (no expuesto en la tabla 3), se necesitó para una coagulación de látex cuantitativa una cantidad de cloruro de sodio del 13,2 % en peso con respecto a NBR/sólido. Los ejemplos según la invención expuestos en la tabla 3, que se realizaron con el uso de gelatina como agente de coprecipitación, se realizaron con una cantidad constante de cloruro de sodio del 6,0 % en peso de NaCl. Esta cantidad de cloruro de sodio sola no fue suficiente para una coagulación de látex cuantitativa. En estos ensayos se determinó en cada caso la cantidad necesaria para una coagulación de látex  
20 cuantitativa del tipo de gelatina correspondiente (tabla 3). Para los ensayos se usaron en cada caso 250 g de látex. La concentración de la solución de cloruro de sodio ascendió en cada caso al 20 % en peso. Las disoluciones de cloruro de sodio que contenían gelatina se añadieron con agitación a temperatura ambiente al látex y después se calentaron hasta 90 °C. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: 1ª Serie de ensayos (Ejemplos según la invención 1-7) coagulación de látex con distintos tipos de gelatina

Ejemplo	Cualidad de la gelatina				Condiciones de precipitación				
	Tipo de encurtido	Punto isoelectrico	Viscosidad en agua (solución al 10 %) [cP]	Agente de precipitación	Cantidad de sal con respecto a NBR [% en peso]	Cantidad de gelatina con respecto a NBR [ppm]	Temperatura del látex durante la adición de sal [°C]	Temperatura de la dispersión de grumos tras el calentamiento [°C]	
1	en ácido	8,7	92,1	NaCl/Gelatina	6,0	140	TA	90	
2	en ácido	8,5	66,2	NaCl/Gelatina	6,0	660	TA	90	
3	en ácido	7,6	28,1	NaCl/Gelatina	6,0	820	TA	90	
4	en ácido	6,7	17,8	NaCl/Gelatina	6,0	1300	TA	90	
5	en álcali	4,9	36	NaCl/Gelatina	6,0	820	TA	90	
6	en álcali	4,9	21,9	NaCl/Gelatina	6,0	1300	TA	90	
7	en álcali	4,6	8,4	NaCl/Gelatina	6,0	1650	TA	90	

5 En los ensayos de la tabla 3 se muestra que ya mediante la adición de pequeñas cantidades de gelatina, independientemente de si éstas se obtuvieron mediante encurtido en ácido o en álcali, es posible una compensación de la cantidad de sal no suficiente para la coagulación de látex cuantitativa y que los tipos de gelatina con mayor peso molecular (alta viscosidad en agua) como adyuvante para la coagulación de látex en las condiciones seleccionadas conducen a resultados algo mejores que tipos de gelatina con menor peso molecular. Mediante el uso de gelatina como agente de coprecipitación se consigue una reducción de la cantidad de sales alcalinas necesarias para una coagulación de látex cuantitativa y como consecuencia de esto una reducción significativa de la carga de sal de las aguas residuales.

10 Para ensayos más extensos se coagularon mayores cantidades de látex. Estas coagulaciones se realizaron sin gelatina o según la invención con el uso de gelatina como agente de coprecipitación (tabla 4). Las cantidades de sal se expusieron en ensayos previos en cada caso de modo que con el uso de cantidades mínimas de sal se obtuvo tanto una coagulación de látex cuantitativa como grumos de caucho suficientemente grandes (> 5 mm), de modo que en el posterior lavado no se arrastró ningún grumo de caucho con la corriente de agua.

15 En cada caso se trataron 25 kg de látex para dar sólido. La coagulación de látex tuvo lugar de manera discontinua en un recipiente abierto, que puede agitarse con 100 l de capacidad. En este caso se depositó previamente el látex en el recipiente de coagulación y se mezcló con la solución acuosa del agente de coagulación con agitación, realizándose los ejemplos según la invención con disoluciones que contienen gelatina de sales alcalinas. Detalles para la realización de la coagulación de látex se resumen en la **tabla 4**. La temperatura del látex, a la que se añadió el agente de precipitación al látex depositado previamente, se enumera en la **columna 5** y la temperatura, hasta la que se calentó la mezcla de reacción tras la adición de la solución del agente de precipitación, se enumera en la **columna 6** de la **tabla 4**.

Tras finalizar la coagulación de látex se separan con un tamiz los grumos de caucho del suero y se lavan en las condiciones mencionadas en la **tabla 4**.

25 Para el lavado de los grumos se usó un recipiente con una capacidad de 100 l. El recipiente estaba dotado de una entrada y salida de flujo. En el lado interior del recipiente estaban colocados dos carriles de modo que el flujo de salida podía bloquearse por medio de un tamiz (abertura de malla de 2 mm) antes de la realización del lavado, de modo que los grumos coagulados no se eliminan con el lavado. El lavado se realizó con un caudal de agua constante de 200 l/h. Para el lavado se usó agua corriente que contiene iones calcio normal ("BW") (véase la tabla 4).

30 Para los ensayos expuestos en la tabla 4 se usaron los siguientes agentes de precipitación:

**La solución de agente de precipitación 1)** consistía en una solución acuosa de cloruro de sodio al 20 %, usándose para la producción de la solución agua de uso industrial normal (no desionizada y por lo tanto que contiene iones calcio).

35 **La solución de agente de precipitación 2)** consistía en una solución acuosa de cloruro de magnesio al 10 %, usándose para la producción de la solución agua de uso industrial normal (no desionizada y por lo tanto que contiene iones calcio).

40 **La solución de agente de precipitación 3)** consistía en una solución acuosa de cloruro de calcio al 0,3 %, usándose para la producción de la solución agua de uso industrial normal (no desionizada y por lo tanto que contiene iones calcio).

45 **La solución de agente de precipitación 4)** consistía en una solución de cloruro de sodio al 20 %, que contenía el 0,047 % en peso de gelatina encurtida en ácido (viscosidad en solución acuosa al 10 %: 92,1 cP; punto isoelectrico: 8,7), usándose para la producción de la solución agua desionizada (DW).

**La solución de agente de precipitación 5)** consistía en una solución de cloruro de sodio al 20 %, que contenía el 0,2 % en peso de gelatina encurtida en ácido (viscosidad en solución acuosa al 10 %: 92,1 cP; punto isoelectrico: 8,7), usándose para la producción de la solución agua desionizada (DW).

50 **La solución de agente de precipitación 6)** consistía en una solución de cloruro de potasio al 10 %, que contenía el 0,067 % en peso de gelatina encurtida en ácido (viscosidad en solución acuosa al 10 %: 92,1 cP; punto isoelectrico: 8,7), usándose para la producción de la solución salina agua desionizada (DW).



Tabla 4: 2ª Serie de ensayos

Ejemplo	Condiciones de precipitación						Condiciones de lavado		
	Agente de precipitación	Cantidad de sal con respecto a NBR [% en peso]	Cantidad de gelatina con respecto a NBR [ppm]	Temperatura del látex durante la adición de sal [°C]	Temperatura de la dispersión de grumos tras el calentamiento [°C]	Tipo de agua	T [°C]	Tiempo [h]	
V8	NaCl <sup>1)</sup>	13,2	-	TA	90	BW	60	8,0	
V9	NaCl <sup>1)</sup>	13,2	-	TA	60	BW	60	8,0	
V10	NaCl <sup>1)</sup>	13,2	-	60	60	BW	60	8,0	
V11	MgCl <sup>2)2)</sup>	1,36	-	TA	60	BW	60	8,0	
V12	CaCl <sup>2)3)</sup>	1,8	-	TA	60	BW	60	8,0	
13	NaCl/Gelatina <sup>4)</sup>	6,0	140	TA	90	BW	60	8,0	
14	NaCl/Gelatina <sup>5)</sup>	5,0	500	TA	90	BW	60	8,0	
15	KCl/Gelatina <sup>6)</sup>	7,5	500	TA	90	BW	60	8,0	
V16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Gelatina	-	5000	TA	90	BW	60	8,0	

1) uso de solución de agente de precipitación 1)  
2) uso de solución de agente de precipitación 2)  
3) uso de solución de agente de precipitación 3)  
4) uso de solución de agente de precipitación 4)  
5) uso de solución de agente de precipitación 5)  
6) uso de solución de agente de precipitación 6)

La realización del ensayo de comparación V 16 tuvo lugar según las enseñanzas del documento US-A-2.487.263, usándose gelatina encurtida en ácido con una viscosidad de 92,1 cP (al 10 % en agua).

En los ejemplos según la invención de la tabla 4 se muestra que con el uso de gelatina en combinación con sales alcalinas para una coagulación de látex cuantitativa se necesitan cantidades de sal significativamente menores que en una coagulación de látex con sales alcalinas sin adiciones de gelatina. Mediante el uso de gelatina como agente de coprecipitación se consigue una reducción de la carga de sal del agua residual que se produce en el tratamiento del látex.

Tras la realización de la coagulación de látex se separaron los grumos de caucho por medio de un tamiz del suero de látex. Del suero del látex se extraen habitualmente aproximadamente 200 g y se coció para la eliminación completa de los restos poliméricos durante ½ h a reflujo y se filtró a través de un tamiz de 20µ. La determinación del valor de OCD del suero (suero OCD) se realizó según la norma 38 409, parte 41 o H 41-1 y H 41-2 mediante la determinación del gasto de dicromato de potasio en medio ácido sulfúrico en presencia de un catalizador de sulfato de plata. Partiendo del valor de OCD del suero (suero OCD) se calculó el valor de OCD que permanece en el suero con respecto a 1 kg del caucho de nitrilo coagulado (OCD<sub>NBR</sub>) con ayuda de las ecuaciones indicadas en la descripción.

**Tabla 5: Valores de OCD de los ejemplos de la tabla 4**

Ejemplo	Agente de precipitación	FS [% en peso]	m <sub>FM</sub> [g <sub>FM</sub> // kg de látex]	OCD <sub>S</sub> [g de O <sub>2</sub> /kg de suero]	OCD <sub>NBR</sub> [g de O <sub>2</sub> /kg de NBR]
V8	NaCl <sup>1)</sup>	21,3	138,6	49	213
V9	NaCl <sup>1)</sup>	21,3	138,6	48	209
V10	NaCl <sup>1)</sup>	21,3	138,6	47	204
V11	MgCl <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	21,3	286	50	191
V12	CaCl <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	21,3	1260	8,3	75
13	NaCl/Gelatina <sup>4)</sup>	21,3	63	55	219
14	NaCl/Gelatina <sup>5)</sup>	21,3	52	56	221
15	KCl/Gelatina <sup>6)</sup>	21,3	157	52	230
V16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Gelatina	21,3	2000	11,8	154

En la **tabla 5** se muestra que los valores de OCD con respecto a 1 kg de NBR en una coagulación de látex según la invención con cloruro de sodio/gelatina y con cloruro de potasio/gelatina son mayores que en los ejemplos de comparación no según la invención, en los que la coagulación de látex se realiza sin el uso de gelatina; es decir con el uso de gelatina como agente de coprecipitación se incluye una menor cantidad de OCD en los grumos de caucho.

Tras finalizar el lavado se extrajeron los grumos de caucho de los ejemplos expuestos en la tabla 4 (ejemplos según la invención y ejemplos de comparación no según la invención) con un tamiz y se deshidrataron previamente en un tornillo sin fin Welding hasta una humedad residual del 5 al 15 % en peso.

El secado final de las muestras de caucho deshidratadas previamente tuvo lugar de manera discontinua en una estufa de secado a vacío a 70 °C hasta una humedad residual de < 1,5 % en peso.

Para la determinación del contenido de cationes se calcinan partes en alícuotas de las muestras de caucho según la norma 53 568 y se determina por medio de espectroscopía de absorción atómica según la norma 51401.

Los contenidos de cationes y el índice iónico II de los cauchos de nitrilo según la invención o no según la invención según la invención a partir de **tabla 4** se indican en la **tabla 6**.

**Tabla 6: Contenidos de iones/índice iónico II de los cauchos de nitrilo de la tabla 4**

Ejemplo	Agente de precipitación	Contenido de Cl [ppm]	Contenido de cationes				
			Ca [ppm]	Mg [ppm]	Na [ppm]	K [ppm]	II
V 8	NaCl	320	215	7	175	12	32,4

<b>V 9</b>	NaCl	540	331	10	220	45	47,5
<b>V 10</b>	NaCl	570	417	8	270	33	57,4
<b>V11</b>	MgCl <sub>2</sub>	200	170	450	165	50	85,9
<b>V12</b>	CaCl <sub>2</sub>	170	1650	5	155	60	140,9
<b>13</b>	NaCl/Gelatina <sup>4)</sup>	310	16	2	185	17	18,4
<b>14</b>	NaCl/Gelatina <sup>5)</sup>	290	50	3	200	17	22,4
<b>15</b>	KCl/Gelatina <sup>6)</sup>	340	45	5	110	220	24,8
<b>V16</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Gelatina	No determinado					

5 Los cauchos de NBR secados se caracterizan mediante la viscosidad Mooney antes y después del almacenamiento en aire caliente a las 48 horas / 100 °C, es decir, la determinación de la viscosidad Mooney tuvo lugar una vez directamente tras el secado (es decir, antes del almacenamiento en aire caliente) así como a continuación tras el almacenamiento en aire caliente durante 48 horas a 100 °C.

**Tabla 7: Estabilidades en almacenamiento de los cauchos de nitrilo de la tabla 4**

Ejemplo	Agente de precipitación	ML(1+4@100°C) [ME]		
		MV1	MV2	LS
<b>V 8</b>	NaCl	48	47	-1
<b>V 9</b>	NaCl	47	48	1
<b>V 10</b>	NaCl	47	48	1
<b>V11</b>	MgCl <sub>2</sub>	45	50	5
<b>V12</b>	CaCl <sub>2</sub>	47	50	3
<b>13</b>	NaCl/Gelatina <sup>4)</sup>	48	48	0
<b>14</b>	NaCl/Gelatina <sup>5)</sup>	48	48	0
<b>15</b>	KCl/Gelatina <sup>6)</sup>	47	48	1
<b>V16</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Gelatina	47	59	12

10 A partir de la **tabla 7** se muestra que el caucho de nitrilo producido no según la invención según el documento US 2.487.263 presenta una mala estabilidad en almacenamiento. Por lo tanto no se sometió a ensayo adicionalmente a continuación.

A base de los cauchos de nitrilo descritos en la **tabla 4** se produjeron mezclas de caucho en una mezcladora interna de laboratorio de 1,5 l según la **tabla 8**, mezclándose los componentes de mezcla individuales en la sucesión indicada en la tabla. Todos los componentes de mezcla están indicados en partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo.

15 **Tabla 8: Composición de las mezclas de caucho**

Componentes de mezcla	Cantidad en partes en peso
NBR	100,0
Ácido esteárico	2,0
Óxido de zinc	5,0

## ES 2 377 362 T3

Negro de humo N 330	40,0
Resina de fenol/formaldehído (Plastikator® FH; Lanxess Deutschland GmbH)	5,0
N-ciclohexil-benzotiazolsulfenamida (Vulkacit® CZ; Lanxess Deutschland GmbH)	0,9
Azufre	1,5

El comportamiento de vulcanización de las mezclas se determinó en el reómetro a 160 °C según la norma 53 529 con ayuda del reómetro Monsanto MDR 2000E. De esta manera se determinaron los tiempos de vulcanización característicos  $t_{10}$  y  $t_{90}$ .

5 Según la norma DIN 53 529, parte 3 significan:

$t_{10}$ : tiempo en el que se ha alcanzado el 10 % de conversión

$t_{90}$ : tiempo en el que se ha alcanzado el 90 % de conversión

10 La producción de las probetas vulcanizadas necesarias para las mediciones adicionales tuvo lugar en la prensadora vulcanizándose bajo una presión hidráulica de 12.000 kPa durante 30 min a 160 °C. En los vulcanizados se determinaron por medio del ensayo de tracción según la norma 53504 el valor de tensión a 300 % de extensión ( $\sigma_{300}$ ), la resistencia a la tracción ( $\sigma_{max}$ ) y el alargamiento de rotura ( $\epsilon_b$ ).

La determinación del hinchamiento con agua de los vulcanizados de caucho de nitrilo (WL) se realizó según la norma 53 521. Apartándose de la norma la probeta cilíndrica con un diámetro de 36,6 mm tenía un grosor de 4 mm. Se determinó el aumento de peso en % en peso tras un almacenamiento de 7 días a 100 °C en agua desionizada.

15 **Tabla 9: Comportamiento de vulcanización y propiedades de vulcanizado de los cauchos de nitrilo según la invención de la tabla 4**

Ejemplo	Agente de precipitación	II	Vulcanización				Propiedades de vulcanizado			
			MS 5 (120°C) [min]	$t_{10}$ [s]	$t_{90}$ [s]	$t_{90}-t_{10}$ [s]	$\sigma_{300}$ [MPa]	$\sigma_{max}$ [MPa]	$\epsilon_b$ [%]	WL [% en peso]
V 8	NaCl	32,4	40	5,3	19,3	14,0	11,2	22,0	487	7,1
V 9	NaCl	47,5	40	5,6	20,2	14,6	11,2	21,4	474	9,6
V 10	NaCl	57,4	40	5,3	20,4	15,1	11,1	23,3	494	10,2
V11	MgCl <sub>2</sub>	85,9	45	6	20,7	14,7	10,5	24,2	545	7,8

(continuación)

Ejemplo	Agente de precipitación	II	Vulcanización				Propiedades de vulcanizado			
			MS 5 (120°C) [min]	t <sub>10</sub> [s]	t <sub>90</sub> [s]	t <sub>90</sub> -t <sub>10</sub> [s]	σ <sub>300</sub> [MPa]	σ <sub>max.</sub> [MPa]	ε <sub>b</sub> [%]	WL [% en peso]
V12	CaCl <sub>2</sub>	140,9	49	6,7	33,1	26,4	10,2	23,9	559	7,7
13	NaCl/ Gelatina <sup>4)</sup>	18,4	38	5,5	19	13,5	11,3	20,9	467	6,9
14	NaCl/ Gelatina <sup>5)</sup>	22,4	36	5	13,3	8,3	11,1	23,7	516	6,8
15	KCl/ Gelatina <sup>6)</sup>	24,8	36	5,3	19	13,7	11,1	21,8	440	6,5

Los resultados expuestos en la **tabla 9** muestran que el comportamiento de vulcanización y las propiedades de vulcanizado de los cauchos de nitrilo que se trataron con el uso de sales de metal alcalino y gelatina, presentan propiedades mejoradas o comparables a las de los correspondientes cauchos de nitrilo que sólo se trataron con cloruro de sodio (sin adición de gelatina). Son especialmente ventajosos los hinchamientos con agua (WL) de los cauchos de nitrilo coagulados con el uso de gelatina. Los látex de caucho de nitrilo tratados con cloruro de magnesio y con cloruro de calcio (sin el uso de gelatina) presentan malas propiedades de vulcanizado (nivel de módulo reducido y mayores hinchamientos con agua).

5

10

## REIVINDICACIONES

1. Caucho de nitrilo, que contiene unidades de repetición de al menos un nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, de al menos un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales y que presenta un índice iónico, que se define según la siguiente fórmula general (I), de desde 18 hasta 29 ppm x Mol/g.

$$II \quad = \frac{3c(\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/mol}} + \frac{3c(\text{Mg}^{2+})}{24 \text{ g/mol}} + \frac{c(\text{Na}^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c(\text{K}^+)}{39 \text{ g/mol}} \quad (I)$$

5 en la que  $c(\text{Ca}^{2+})$ ,  $c(\text{Mg}^{2+})$ ,  $c(\text{Na}^+)$  y  $c(\text{K}^+)$  indican la concentración de los iones calcio, magnesio, sodio y potasio en el caucho de nitrilo en ppm.

2. Caucho de nitrilo según la reivindicación 1 con un índice iónico de fórmula general (I) en el intervalo de 19-28 ppm x Mol/g.

10 3. Caucho de nitrilo según la reivindicación 1 ó 2, que contiene unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables.

4. Caucho de nitrilo según la reivindicación 3, que presenta unidades de repetición de uno o varios ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, sus ésteres o amidas, preferentemente unidades de repetición de un éster alquílico de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, especialmente de (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, 2-(met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de octilo o (met)acrilato de laurilo.

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

20 6. Caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de desde -70 °C hasta +10 °C, preferentemente en el intervalo de desde -60 °C hasta 0 °C.

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

25 8. Procedimiento para la producción de cauchos de nitrilo mediante polimerización en emulsión de al menos un nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, de al menos un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, en el que el látex que se produce en primer lugar durante la polimerización, que contiene el caucho de nitrilo, se somete a una coagulación y el caucho de nitrilo coagulado obtenido se lava a continuación, **caracterizado porque**

30 (i) el látex obtenido durante la polimerización en emulsión antes de la coagulación presenta un valor de pH de al menos 6,

(ii) la coagulación de látex se realiza con el uso de una sal de metal alcalino como agente de precipitación, sustituyéndose opcionalmente hasta el 40 % en peso de la sal de metal alcalino por una sal de calcio,

(iii) se usa gelatina como agente de coprecipitación para la coagulación de látex,

35 (iv) se ajusta la temperatura del látex antes del contacto con el agente de coprecipitación (iii) hasta una temperatura de como máximo 50 °C y la temperatura se eleva a continuación hasta 100 °C y

(v) la coagulación de látex y/o el tratamiento del látex coagulado se realiza con el uso de agua que contiene iones calcio, siempre que la coagulación se realice en ausencia de una sal de calcio.

40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que como regulador del peso molecular al menos se usa un alquiltiol, que contiene 12-16 átomos de carbono y al menos tres átomos de carbono terciario, estando unido el azufre a uno de estos átomos de carbono terciario.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, en el que la polimerización en emulsión se realiza de manera discontinua o de manera continua en una cascada de calderas con agitación.

11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 10, en el que al látex que contiene el caucho de nitrilo se le añaden antes o durante la coagulación uno o varios protectores contra el envejecimiento.

45 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 11, en el que para la coagulación de látex como

agente de precipitación se usa cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio o sulfato de potasio.

13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 12, en el que para la coagulación de látex se usan del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso de al menos una sal de metal alcalino con respecto a caucho de nitrilo.

5 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 13, en el que para la coagulación de látex se usa justo una cantidad tal de al menos una sal de metal alcalino, que es necesaria para la coagulación completa del caucho de nitrilo.

10 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 14, en el que la concentración de la solución de la sal de metal alcalino, preferentemente de la solución de cloruro de sodio o cloruro de potasio, asciende a del 0,1 al 35 % en peso, preferentemente del 0,5 al 30 % en peso.

16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 15, en el que el látex usado para la coagulación presenta una concentración en sólidos en el intervalo de desde el 1 % hasta el 40 %, preferentemente en el intervalo de desde el 5 % hasta el 35 % y de manera especialmente preferente en el intervalo de desde el 10 hasta el 30 % en peso.

15 17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 7 a 16, en el que el látex tras la adición de la solución de al menos una sal de metal alcalino se calienta hasta una temperatura de hasta 100 °C, preferentemente hasta una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 90 °C.

20 18. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 17, en el que el lavado del caucho de nitrilo coagulado se realiza a una temperatura en el intervalo de desde 15 hasta 90 °C y preferentemente a una temperatura en el intervalo de desde 45 hasta 70 °C.

19. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 18, en el que el caucho de nitrilo obtenido a continuación (i) se somete o bien sólo a una reacción de metátesis o bien (ii) a una reacción de metátesis y a una hidrogenación posterior o (iii) sólo a una hidrogenación.

25 20. Cauchos de nitrilo opcionalmente hidrogenados que pueden obtenerse según el procedimiento según la reivindicación 19.

21. Uso de los cauchos de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 ó 20 para la producción de mezclas vulcanizables.

30 22. Mezcla vulcanizable que contiene al menos un caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 o al menos un caucho de nitrilo opcionalmente hidrogenado según la reivindicación 20, al menos un agente reticulante y dado el caso otros aditivos.

23. Uso según la reivindicación 21, mezclándose al menos un caucho de nitrilo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 o al menos un caucho de nitrilo opcionalmente hidrogenado según la reivindicación 20, al menos un agente reticulante y dado el caso otros aditivos.

35 24. Pieza moldeada que puede obtenerse según un procedimiento en el que se vulcaniza una mezcla vulcanizable según la reivindicación 22 en un procedimiento de moldeo, preferentemente con la aplicación de un procedimiento de moldeo por inyección.

40 25. Pieza moldeada según la reivindicación 25, **caracterizada porque** se trata de una junta, una tapa, un tubo flexible o una membrana, especialmente de una junta anular en O, una junta plana, un aro de retención, un manguito de obturación, una tapa de obturación, una caperuza guardapolvo, una obturación de conector, un tubo flexible termoaislante (con y sin adición de PVC), un tubo flexible de refrigerador de aceite, un tubo flexible de aspiración de aire, un tubo flexible de servocontrol o una membrana de bombeo.