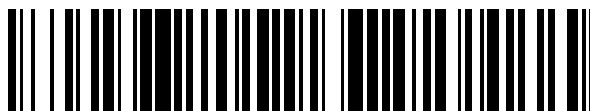


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 715**

51 Int. Cl.:

C08C 1/15 (2006.01)

C08F 236/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2009 E 09706333 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2238176**

54 Título: **Cauchos de nitrilo opcionalmente hidrogenados que contienen opcionalmente grupos terminales alquiltio**

30 Prioridad:

29.01.2008 EP 08150757

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

01.12.2014

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**OBRECHT, WERNER;
JOSTEN, ROLF y
KLIMPEL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 523 715 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 opcionalmente hidrogenados que contienen opcionalmente grupos terminales alquiltio

5 La invención se refiere a un caucho de nitrilo, a un procedimiento para su preparación, a mezclas que pueden vulcanizarse a base de este caucho de nitrilo, además a un procedimiento para la preparación de vulcanizados a partir de estas mezclas así como a los vulcanizados obtenidos a este respecto.

10 Por cauchos de nitrilo, designados de manera abreviada también como "NBR", se entiende cauchos en caso de los cuales se trata de copolímeros o terpolímeros de al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y dado el caso uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse.

15 Los cauchos de nitrilo de este tipo y los procedimientos para la preparación de tales cauchos de nitrilo se conocen, 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.

20 Los cauchos de nitrilo se usan en los más diversos campos de aplicación, por ejemplo para juntas, tubos flexibles, juntas de válvula y elementos de amortiguación en el sector automovilístico, además para tubos flexible, estatores y juntas de perforaciones en el sector de la extracción de petróleo así como también para numerosas piezas de la industria aeronáutica, de la industria eléctrica, de la construcción de máquinas y construcción naval. Para distintas formas de aplicación es importante que los cauchos de nitrilo no tengan efectos desventajosos, tales como por ejemplo la corrosión, sobre las piezas con las que éstos entran en contacto. Esto se aplica en particular para aquellas piezas de caucho que por un lado se encuentran o entran en contacto con agua, disolventes que contienen agua y combustibles así como vapor de agua y por otro lado se encuentran o entran en contacto con metales o piezas que contienen metal. Éstas son en particular juntas, tubos flexibles y membranas. Los artículos de caucho correspondientes son: juntas tóricas y planas, tubos flexibles de refrigerador, tubos flexibles de servodirección, tubos flexibles de instalación de climatización, tubos flexibles de aislamiento térmico y membranas por ejemplo para hidrocojinetes o bombas de membrana.

30 NBR se prepara 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 realización de esta coagulación existen las más distintas variantes. Para la coagulación se usan habitualmente sales y ácidos. En la mayoría de los casos consiste el objetivo explicado en mantener lo más bajo posible las cantidades de electrolitos.

35 Sobre la coagulación de látex con sales metálicas se sabe que de iones metálicos monovalentes, por ejemplo en forma de cloruro de sodio, se requieren cantidades de electrolitos claramente más grandes 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)). Se sabe además 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). De acuerdo con Houben-Weyl(1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, página 479 "deben separarse por lavado de nuevo muy meticulosamente no sólo los electrolitos usados, sino que el producto acabado debe estar también libre de los catalizadores y emulsionantes de la mezcla de reacción. Ya bajos restos de electrolitos dan como resultado piezas estampadas y moldeadas por inyección oscuras y turbias, estropean las propiedades eléctricas y elevan la capacidad de absorción de agua del producto acabado" (cita). Faltan indicaciones más exactas sobre tipo y cantidad de las impurezas de tales cauchos de nitrilo y su repercusión sobre las propiedades de cuerpos moldeados compuestos de caucho de nitrilo en el contacto con otras piezas.

50 Por el documento DD 154 702 se conoce un procedimiento para la copolimerización por radicales de butadieno y acrilonitrilo en emulsión, que se controla a través de un programa de dosificación especial, asistido por ordenador de manera conveniente para los monómeros así como el regulador del peso molecular, tal como por ejemplo terc-dodecilmercaptano, y en el que los látex obtenidos se procesan mediante coagulación en el medio ácido para dar el caucho sólido. Como ventaja esencial del procedimiento se expone que los jabones de ácido resínico y/o ácido graso usados como emulsionantes mediante el uso de ácidos en la coagulación permanecen en el caucho, o sea no se separan por lavado tal como en otros procedimientos. Para ello se reclama junto a la ventaja de buenas propiedades del NBR especialmente la mejora de la economía del procedimiento y la evitación de la carga de aguas residuales mediante el emulsionante separado por lavado. Para los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo obtenidos con el 10-30 % en peso de acrilonitrilo se expone que se caracterizan por buenas propiedades de elasticidad y baja temperatura combinadas con una elevada estabilidad frente al hinchamiento y una procesabilidad ventajosa. No se hace ninguna indicación sobre el tipo y la cantidad de las impurezas de estos cauchos de nitrilo. Tampoco se encuentra en el documento DD 154 702 ninguna indicación sobre la corrosividad de metales de los vulcanizados preparados con estos cauchos de nitrilo.

65 De acuerdo con el documento JP 27902/73 (solicitud 69 32.322) se realiza la coagulación con sales de magnesio en presencia de aminas. Se usa por ejemplo la combinación de dietilentriamina y cloruro de magnesio.

Por el documento DE-OS 23 32 096 se conoce que pueden precipitarse cauchos de sus dispersiones acuosas con ayuda de metilcelulosa y una sal alcalina, alcalinotérrea, de aluminio o de cinc soluble en agua. Como sal soluble en agua preferente se usa cloruro de sodio. Como ventaja de este procedimiento se describe que se obtiene un coagulado que está casi completamente libre de partes constituyentes extrañas, tales como emulsionantes, restos de catalizadores y similares, dado que estas sustancias extrañas se eliminan junto con el agua durante la separación del coagulado y se separan por lavado completamente los restos que quizá quedan aún con más agua. En el documento DE-OS 24 25 441 se usan en la coagulación de electrolitos de látex de caucho como coadyuvante en lugar de la metilcelulosa un 0,1-10 % en peso (con respecto al caucho) de alquilcelulosas o hidroxialquilcelulosas C₂-C₄ solubles en agua en combinación con del 0,02 % al 10 % en peso (con respecto al caucho) de una sal alcalina, alcalinotérrea, de aluminio o de cinc soluble en agua. También en este caso se usa cloruro de sodio como sal soluble en agua preferente. El coagulado se separa mecánicamente, dado el caso se lava con agua y se retira el agua residual. También en este caso se expone que las sustancias extrañas se eliminan de hecho completamente como en el documento DE-OS 23 32 096 junto con el agua durante la separación del coagulo y se separan por lavado los restos que quizá quedan aún mediante el lavado con más agua. No se realiza ninguna indicación sobre las cantidades residuales de las impurezas en estos cauchos de nitrilo. Además no se encuentran ni en el documento DE-OS 23 32 096 ni en el documento DE-OS 24 25 441 indicaciones sobre las repercusiones de posibles impurezas sobre la propiedad de la corrosividad de metales de los vulcanizados preparados con estos cauchos de nitrilo.

En el documento US-A-5.708.132 se describe un procedimiento para el procesamiento de látex de caucho de nitrilo, que presentan una estabilidad en almacenamiento mejorada (70 °C/28 días) y una velocidad de vulcanización más alta (TC90). Para la coagulación de látex se usan mezclas de sales y ácidos, en particular ácido sulfúrico. El procedimiento se caracteriza por el mantenimiento de un intervalo de pH estrecho en el lavado de grumos, 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 agente protector frente al envejecimiento a base de arilfosfitos alquilados, en particular de arilfosfitos alquilados en combinación con fenoles estéricamente impedidos. Tras el lavado se deshidratan los grumos de caucho en una unidad de tornillo sin fin hasta obtener humedades residuales del 7 % al 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 de sus dispersiones acuosas pueden realizarse con una cantidad más baja de **(hidroxi)alquilcelulosa** cuando se usan del 0,02 % al 0,25 % en peso de una **sal de calcio** soluble en agua. Se describe a su vez como ventaja que según este procedimiento se obtiene un coagulo extremadamente puro, que de hecho está completamente libre de partes constituyentes extrañas, tales como emulsionantes, restos de catalizador y similares. Estas sustancias extrañas se eliminan junto con el agua durante la separación del coagulado y se separan por lavado los restos que quizá quedan aún con agua. Se expone además que las propiedades de los cauchos aislados no se ven influidas desventajosamente debido a que se coagula con una sal de calcio. Más bien se obtiene un caucho, en el que las propiedades del vulcanizado no se alteran y son completamente satisfactorias. Esto se describe como sorprendente, dado que una alteración de las propiedades del caucho puede observarse con frecuencia si se precipitaran polímeros de dispersiones con ayuda de iones metálicos polivalentes tales como iones calcio o aluminio. Como prueba para la última declaración se consulta 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 retraso o empeoramiento por ejemplo en la vulcanización prematura y/o vulcanización completa. No se realiza ninguna indicación sobre las cantidades residuales de las impurezas en estos cauchos de nitrilo. Sobre las posibles repercusiones de tales impurezas no se encuentra tampoco información en el documento DE-OS 27 51 786.

Tal como en las patentes descritas anteriormente, el objetivo del documento DE-OS 30 43 688 es también reducir lo más fuerte posible las cantidades de electrolito necesarias para la coagulación de látex. Esto se consigue de acuerdo con la enseñanza del documento DE-OS 30 43 688, usándose en la coagulación con electrolitos de látex además del coagulante inorgánico como coadyuvante o bien materiales de tipo proteína que tienen su origen en plantas o polisacáridos tales como por ejemplo almidón y dado el caso compuestos de poliamina solubles en agua. Como coagulantes inorgánicos se describen preferentemente sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Mediante los aditivos especiales se consigue una reducción de las cantidades de sal necesarias para una coagulación de látex cuantitativa. No se realiza ninguna indicación sobre las cantidades residuales de las impurezas en estos cauchos de nitrilo. Faltan además indicaciones con respecto a las repercusiones de tales impurezas en vulcanizados a base de estos cauchos de nitrilo.

De acuerdo con el documento US-A-2.487.263 no se realiza la coagulación de látex de cauchos de estireno/butadieno usando sales metálicas, sino con ayuda de una combinación de ácido sulfúrico con gelatina ("cola"). La cantidad y la concentración del ácido sulfúrico pueden seleccionarse a este respecto de modo que el pH del medio acuoso se ajuste hasta un valor < 6. Se expone ventajosamente que en la coagulación de látex se forman grumos de caucho discretos, no continuos, que pueden separarse bien por filtración y pueden lavarse bien. El caucho de estireno/butadieno que se obtiene según la enseñanza del documento US-A-2.487.263 presenta una capacidad de absorción de agua más baja, un contenido de cenizas más bajo y una resistencia eléctrica más alta

que los cauchos que se coagulan con ayuda de sales sin adición de gelatina. El documento US-A-2.487.263 no contiene ningún tipo de divulgación de qué repercusiones tiene la coagulación con ácido sulfúrico con adición de gelatina sobre la estabilidad en almacenamiento, velocidad de vulcanización y propiedades de vulcanización y en particular sobre el nivel de módulo de cauchos así como sobre la cuestión de la corrosividad de metales de vulcanizados correspondientes.

En el documento US-A-4.920.176 se describe y mediante datos experimentales se documenta que en la coagulación de un látex de caucho de nitrilo de acuerdo con el estado de la técnica usando sales inorgánicas tales como cloruro de sodio o cloruro de calcio permanecen contenidos muy altos en sodio, potasio y calcio y también cantidades claras de emulsionante en el caucho de nitrilo. Esto es indeseable y con el fin de obtener un caucho de nitrilo a ser posible puro se usan de acuerdo con el documento US-A-4.920.176 en la coagulación de látex de caucho de nitrilo en lugar de las sales inorgánicas polímeros catiónicos solubles en agua. En caso de éstos se trata por ejemplo de aquéllos a base de epíclorhidrina y dimetilamina. Los vulcanizados obtenidos a partir de esto presentan un hinchamiento más bajo en el almacenamiento con agua así como una resistencia eléctrica más alta. En el documento de patente se atribuyen las mejoras de propiedades mencionadas de manera puramente cualitativa a los contenidos en cationes mínimos, que permanecen en el producto. Una explicación amplia de los fenómenos observados no se proporciona.

El objetivo del documento EP-A-1 369 436 consiste en proporcionar cauchos de nitrilo con alta pureza. Para la preparación de los cauchos de nitrilo se realiza la polimerización en emulsión en presencia de sales de ácido graso y/o ácido resínico como emulsionantes, después se realiza la coagulación de látex mediante adición de ácido a valores de pH inferiores o iguales a 6, dado el caso con 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. Se menciona además que pueden añadirse también coadyuvantes de precipitación tales como gelatina, poli(alcohol vinílico), celulosa, celulosa carboxilada y polielectrolitos catiónicos así como aniónicos o sus mezclas. A continuación se separan por lavado los ácidos grasos y resínicos que se producen a este respecto con soluciones acuosas de hidróxido alcalino y se somete el polímero finalmente a un cizallamiento, hasta que se ajusta una humedad residual inferior o igual al 20 %. Se obtienen cauchos de nitrilo con contenidos en emulsionante residual muy bajos así como contenidos en cationes bajos (contenidos en sodio, potasio, magnesio y calcio). Los contenidos en cloruro de los cauchos de nitrilo descritos en los dos ejemplos ascienden a 90 ppm y 111 ppm. El documento EP-A-1 369 436 no proporciona ninguna indicación con respecto a la preparación dirigida de cauchos de nitrilo. En particular, el documento EP-A-1 369 436 no contiene ningún punto de referencia de por cuáles factores se ven influidos la velocidad de vulcanización y el perfil de propiedad de los correspondientes vulcanizados, en particular su corrosividad de metales.

En los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 y EP-A-0 779 300 se describen respectivamente cauchos de nitrilo a base de un nitrilo insaturado y de un dieno conjugado. Todos los cauchos de nitrilo tienen en común que éstos tienen un 10-60 % en peso de nitrilo insaturado y una viscosidad Mooney en el intervalo de 15-150 o de acuerdo con el documento EP-A-0 692 496 de 15-65 y todos presentan al menos 0,03 mol de un grupo alquiltio $C_{12}-C_{16}$ por 100 mol de unidades monoméricas, 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 terciario.

La preparación de los cauchos de nitrilo se realiza respectivamente en presencia de un alquiltio $C_{12}-C_{16}$ estructurado de manera correspondiente como regulador del peso molecular, que actúa como "agente de transferencia de cadena, *Chain transfer agent*" y por consiguiente se incorpora como grupo terminal en las cadenas poliméricas.

Para los cauchos de nitrilo de acuerdo con el documento EP-A-0 779 300 se expone que éstos tienen una anchura "ΔAN" (AN representa acrilonitrilo) de la distribución de composición del nitrilo insaturado en el copolímero en el intervalo de 3 a 20. El procedimiento para su preparación se diferencia del del documento EP-A-0 692 496 debido a que únicamente se usa el 30-80 % en peso de la cantidad de monómero total al inicio de la polimerización y la cantidad de monómero restante no se dosifica hasta con una conversión de la polimerización del 20-70 % en peso.

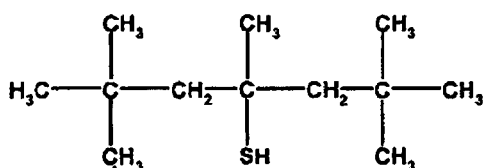
Para los cauchos de nitrilo de acuerdo con el documento EP-A-0 779 301 se expone que éstos presentan un 3-20 % en peso de una fracción con bajo peso molecular con un peso molecular promediado en número M_n inferior a 35.000. El procedimiento para su preparación se diferencia del del documento EP-A-0 692 496 debido a que únicamente el 10-95 % en peso del alquiltio se añade mediante mezclado antes de la polimerización en la mezcla de monómeros y la cantidad restante del alquiltio no se dosifica hasta alcanzar una conversión de polimerización del 20-70 % en peso.

Con respecto a la coagulación de látex se expone en las tres solicitudes de patente EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 y EP-A-0 779 300 que puede usarse cualquier coagulante. Como coagulantes inorgánicos se mencionan y se usan cloruro de calcio y cloruro de aluminio. De acuerdo con el documento EP-A-0 779 301 y EP-A-0 779 300 consiste una forma de realización preferente en un caucho de nitrilo que está esencialmente libre de halógeno y se obtiene realizándose la coagulación de látex en presencia de un coadyuvante tensioactivo no iónico y usando sales de metal libres de halógeno tales como sulfato de aluminio, sulfato de magnesio y sulfato de sodio. Como preferente se indica la coagulación usando sulfato de aluminio o sulfato de magnesio para obtener el caucho de nitrilo esencialmente libre de halógeno. El caucho de nitrilo preparado en los ejemplos de este modo tiene un contenido de

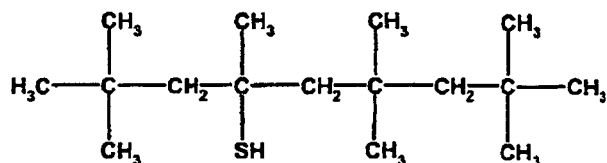
halógeno de como máximo 3 ppm. Se muestra que un caucho de nitrilo de este tipo con 3 ppm de cloruro proporciona un vulcanizado con baja corrosividad de metales. Sobre la preparación de cauchos de nitrilo con contenidos en cloruro más altos y la corrosividad de metales de vulcanizados preparados a partir de esto no se realiza ninguna declaración.

Para la preparación de los cauchos de nitrilo es esencial de acuerdo con los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 así como EP-A-0 779 301 que se usen como regulador del peso molecular alquiltioles en forma de los compuestos 2,2,4,6,6-pentametilheptan-4-tiol y 2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonan-4-tiol. Se indica que con el uso de terc-dodecilmercaptano convencional como regulador se obtienen cauchos de nitrilo con peores propiedades.

2,2,4,6,6-pentametilheptantio-4



2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonantio-4



Para los cauchos de nitrilo preparados en los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 así como EP-A-0 779 301 se alega que éstos tienen un perfil de propiedades ventajoso, permiten una buena procesabilidad de las mezclas de caucho y un bajo ensuciamiento del molde durante el procesamiento. Los vulcanizados obtenidos deben tener una buena combinación de estabilidad frente a baja temperatura y frente a aceites y disponen de buenas propiedades mecánicas. Se alega además que en la preparación de los cauchos de nitrilo mediante altas conversiones de polimerización superiores al 75 %, preferentemente superiores al 80 % puede obtenerse una alta productividad y también es alta la velocidad de vulcanización en la vulcanización con azufre o peróxidos, en particular en caso de tipos de NBR para el procesamiento de moldeo por inyección. Se expone además que los cauchos de nitrilo presentan un tiempo breve de vulcanización prematura y una alta densidad de reticulación. Como prueba para la vulcanización rápida de los cauchos de nitrilo preparados de acuerdo con los documentos EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 y EP-A-0 779 301 se consulta el tiempo de vulcanización prematura (el denominado "scorch time" (medido como "T5")) que sin embargo representa únicamente una medida para la velocidad de vulcanización prematura.

En el documento EP-A-0 692 496 se menciona con respecto a esto entre otras cosas que para el ajuste de altas velocidades de vulcanización se han propuesto ya muchos procedimientos, tales como por ejemplo el uso de cantidades mínimas de emulsionantes y agentes de precipitación, de modo que permanezcan en el NBR únicamente cantidades mínimas de los emulsionantes y agentes de precipitación.

En el documento DE 102007024011 se describe un caucho de nitrilo de rápida vulcanización con buenas propiedades mecánicas, en particular un alto nivel de módulo 300, que tiene un índice de iones ("IKZ") de fórmula general (I) en el intervalo de 7-26 ppm x mol/g. El índice de iones se define de la siguiente manera:

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

en el que $c(\text{Ca}^{2+})$, $c(\text{Na}^+)$ y $c(\text{K}^+)$ indica la concentración de los iones calcio, sodio y potasio en el caucho de nitrilo en ppm. Los cauchos de nitrilo preparados de acuerdo con la invención, mencionados en los ejemplos presentan contenidos en iones Ca en el intervalo de 325-620 ppm y contenidos en iones Mg en el intervalo de 14-12 ppm. Los cauchos de nitrilo no de acuerdo con la invención de los ejemplos presentan contenidos en iones Ca en el intervalo de 540-1290 ppm y contenidos en iones Mg de 2-34 ppm. Para obtener un caucho de nitrilo de rápida vulcanización de este tipo se realiza la coagulación en presencia de una sal de un metal monovalente y opcionalmente como máximo un 5 % en peso de una sal de un metal divalente y la temperatura en la coagulación y lavado posterior asciende a al menos 50 °C. En el documento DE 102007024011 no se realiza ninguna indicación sobre una posible corrosividad de metales de los vulcanizados preparados a partir de estos cauchos de nitrilo.

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 presenta un contenido de iones calcio de al menos 150 ppm, preferentemente ≥ 200 ppm con respecto al caucho de nitrilo, así como un contenido de cloro de al menos 40

ppm, con respecto al caucho de nitrilo. Los contenidos en iones Ca de los cauchos de nitrilo preparados en los ejemplos de acuerdo con la invención ascienden a 171 - 1930 ppm, los contenidos en Mg se encuentran a 2 - 265 ppm. Los contenidos en iones Ca de los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención ascienden a 2-25 ppm, los contenidos en iones Mg a 225-350 ppm. Un caucho de nitrilo estable en almacenamiento de este tipo se obtiene cuando se realiza la coagulación de látex en presencia al menos de una sal a base de aluminio, calcio, magnesio, potasio, sodio o litio, cuando se realiza la coagulación o el 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. Los contenidos en cloro de los ejemplos de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de **49 a 970 ppm** y los de los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención en el intervalo de **25 a 39 ppm**. Los contenidos en cloro más bajos con de 25 a 30 ppm se obtienen, sin embargo, sólo cuando se coagula con agentes de precipitación libres de cloruro tales como sulfato de magnesio, sulfato de aluminio o sulfato de potasio y aluminio y a continuación se lava con agua desionizada. En el documento DE 102007024008 se no se hace ninguna declaración sobre la corrosividad de metales de los vulcanizados de NBR de este tipo.

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

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

en el que $c(Ca^{2+})$, $c(Mg^{2+})$, $c(Na^+)$ y $c(K^+)$ indica la concentración de los iones calcio, magnesio, sodio y 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 de los cauchos de nitrilo preparados de acuerdo con la invención se encuentra el contenido de iones Ca $c(Ca^{2+})$ en el intervalo de 163 - 575 ppm y el contenido de iones Mg $c(Mg^{2+})$ en el intervalo de 57 - 64 ppm. En los ejemplos de cauchos de nitrilo no de acuerdo con la invención se encuentra el contenido de iones Ca $c(Ca^{2+})$ en el intervalo de 345 - 1290 ppm y el contenido de iones Mg $c(Mg^{2+})$ en el intervalo de 2 - 440 ppm. Los cauchos de nitrilo de este tipo se obtienen cuando se realiza la coagulación de látex con cumplimiento de medidas especiales y se ajusta el látex antes de la coagulación con una sal de magnesio hasta una temperatura inferior a 45 °C. En el documento DE 102007024010 se no se realiza ninguna indicación sobre los contenidos en cloruro de los cauchos de nitrilo resultantes en este procedimiento ni sobre la corrosividad de metales de vulcanizados preparados a partir de esto.

El documento DE102004013008 se refiere a un procedimiento para la preparación de masas moldeables que contienen un caucho dispersado. El caucho se prepara en emulsión y entonces se aísla de la emulsión mediante coagulación. El caucho usado puede prepararse de butadieno, acrilonitrilo y un acrilato. Tras la polimerización se realiza una coagulación del látex, pudiéndose usar un polímero de aglomeración tal como poli(alcohol vinílico) y un electrolito tal como sulfato de magnesio.

Debido a la alta demanda de materiales de junta a base de cauchos sintéticos, el objetivo de la presente invención consistía por consiguiente en proporcionar cauchos de nitrilo, cuyos vulcanizados presentarían una corrosividad lo más baja posible y fueran adecuados por consiguiente para la preparación de juntas de cualquier tipo, y además desarrollar un nuevo procedimiento para la preparación eficaz de tales cauchos de nitrilo, que permitiera la coagulación de látex de caucho de nitrilo con bajas cantidades de agentes de precipitación, de modo que se consiguiera una precipitación de látex cuantitativa sin proporciones finas (es decir con la obtención de un suero transparente). El objetivo simultáneo era que a este respecto no se produjeran grumos de caucho demasiado grandes (sin inclusiones de látex o agente de precipitación) y fueran bajos los restos de emulsionante que quedan en el producto (equivalente a una alta carga de CSB en el suero de látex y en las aguas residuales). Adicionalmente, los cauchos de nitrilo deberían mostrar además de la baja corrosividad también una buena estabilidad en almacenamiento y presentar una alta velocidad de vulcanización, en particular bajas diferencias de velocidad de vulcanización completa y vulcanización prematura ($t_{90}-t_{10}$), y conducir a vulcanizados con un perfil muy bueno de las propiedades mecánicas.

Se encontró sorprendentemente que se obtienen cauchos de nitrilo con una buena estabilidad en almacenamiento, una velocidad de vulcanización alta al mismo tiempo ($t_{90}-t_{10}$) así como muy buenas propiedades del vulcanizado y una baja corrosividad de metales, cuando éstos presentan un contenido de cloro especial.

Por consiguiente es **objeto de la presente invención** un caucho de nitrilo, que contiene unidades de repetición al menos de un nitrilo α,β -insaturado, al menos de un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse y presenta un contenido de cloro en el intervalo de 4 a 25 ppm, preferentemente de 5 a 23 ppm respectivamente con respecto al caucho de nitrilo.

Los cauchos de nitrilo de este tipo no se conocen hasta ahora por el estado de la técnica.

Contenido de cloro del caucho de nitrilo de acuerdo con la invención:

El **contenido de cloro** de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención se determina tal como sigue en cumplimiento con la norma DIN EN 14582, procedimiento A: la respectiva muestra de caucho de nitrilo se degrada en un recipiente a presión según Parr en una masa fundida de peróxido de sodio y nitrato de potasio. A la masa fundida producida se añade solución de sulfito y se acidifica con ácido sulfúrico. En la solución obtenida a este respecto se determina el cloruro producido mediante una valoración potenciométrica con solución de nitrato de plata y se calcula como cloro.

Estabilidad en almacenamiento del caucho de nitrilo de acuerdo con la invención:

Ventajosamente, los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención tienen una estabilidad en almacenamiento muy buena.

Por estabilidad en almacenamiento de un caucho se entiende una constancia los más aplica posible del peso molecular o de la viscosidad Mooney durante un espacio de tiempo más largo y esto en particular también a temperaturas más altas.

Habitualmente se determina la estabilidad en almacenamiento, almacenándose el caucho de nitrilo no vulcanizado durante un espacio de tiempo definido a temperatura más alta (también designado como almacenamiento en aire caliente) y determinándose la diferencia de las viscosidades Mooney antes y tras este almacenamiento a temperatura elevada. Dado que la viscosidad Mooney de caucho de nitrilo habitualmente aumenta en el almacenamiento en aire caliente, se realiza la caracterización de la estabilidad en almacenamiento mediante la diferencia de la viscosidad Mooney tras el almacenamiento menos la viscosidad Mooney antes del almacenamiento.

La estabilidad en almacenamiento LS se obtiene por consiguiente a través de la siguiente fórmula (II)

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

en la que
MV1 representa el valor de la viscosidad Mooney de un caucho de nitrilo y
MV2 representa el valor de la viscosidad Mooney del mismo caucho de nitrilo tras un almacenamiento durante 48 horas a 100 °C.

La determinación de los valores de la viscosidad Mooney (ML 1+4@100°C) se realiza respectivamente por medio de un viscosímetro de discos de cizallamiento según la norma DIN 53523/3 o la norma ASTM D 1646 a 100 °C.

Ha dado buen resultado realizar el almacenamiento durante 48 horas del caucho de nitrilo de acuerdo con 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.

Un caucho de nitrilo es suficientemente estable en almacenamiento cuando la estabilidad en almacenamiento LS asciende a como máximo 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 de acuerdo con la invención:

Los cauchos de nitrilo de acuerdo con 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 CSB del suero del látex, que se produce durante la coagulación del látex, así como del agua de lavado.

Las cantidades de emulsionante que permanecen el caucho de nitrilo se determinan indirectamente mediante determinación de las partes constituyentes orgánicas solubles contenidas en la fase acuosa tras la coagulación de látex. Como medida para ello se usa la CSB (demanda química de oxígeno) según la norma DIN 38 409, parte 41, H 41-1 y H 41-2 del suero del látex. En la determinación de CSB se oxidan cuantitativamente las partes constituyentes orgánicas 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 que no ha reaccionado con iones hierro (II). El valor de CSB 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 capacidad de comparación de los ensayos, en los que se usan látex de diferente concentración en sólidos o diferentes volúmenes de agentes de precipitación, el valor de CSB del suero se refiere a la masa del caucho de nitrilo. En este caso el valor de CSB tiene la dimensión g de oxígeno/kg de NBR. Este valor se obtiene de la siguiente manera:

$$CSB_{NBR} = \frac{CSB_{Suero} \times (m_{Suero} + m_{FM})}{m_{NBR}}$$

$$CSB_{NBR} = \frac{CSB_{Suero} \times (1 - FS/100 + m_{FM})}{FS/100}$$

significan:

5 CSB_{NBR} : CSB con respecto a 1 kg de NBR [g de oxígeno/kg de NBR]

CSB_{suero} : CSB del suero (determinado experimentalmente) [g de oxígeno /kg de suero]

m_{suero} : masa del suero en 1 kg de látex [kg]

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

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

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

El valor de CSB es una medida de la cantidad de las partes constituyentes de bajo peso molecular contenidas en el suero del látex tras la coagulación del látex, en particular de los emulsionantes usados en la polimerización. Cuanto más alto sea el valor de CSB en ensayos de coagulación, en los que se parte de látex idénticos, con respecto a NBR, más bajo es el contenido de emulsionantes y otras impurezas en el caucho de nitrilo.

Látex de caucho de nitrilo:

25 El látex de caucho de nitrilo en el que se basa el caucho de nitrilo de acuerdo con la invención se obtiene normalmente mediante polimerización en emulsión. Se trata del látex de un caucho de nitrilo con unidades de repetición al menos de un nitrilo α,β -insaturado, al menos de un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse.

30 El dieno conjugado puede ser de cualquier naturaleza. Preferentemente se usan dienos conjugados (C_4 - C_6). Se prefieren especialmente 1,3-butadieno, isopreno, 2, 3-dimetilbutadieno, piperileno 1, 3-pentadieno o mezclas de los mismos. Se prefieren en particular 1,3-butadieno e isopreno o mezclas de los mismos. Se prefiere muy especialmente 1,3-butadieno.

35 Como nitrilo α,β -insaturado puede usarse cualquier nitrilo α,β -insaturado conocido, se prefieren nitrilos (C_3 - C_5)- α,β -insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 1-cloroacrilonitrilo, etacrilonitrilo o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente acrilonitrilo.

40 Por consiguiente, un copolímero de acrilonitrilo y 1,3-butadieno representa un caucho de nitrilo especialmente preferente.

Además del dieno conjugado y del nitrilo α,β -insaturado pueden usarse aún uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse, conocidos por el experto, por ejemplo ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o amidas.

45 Como ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -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 habitualmente también como cauchos de nitrilo carboxilados, o de manera abreviada también como "XNBR".

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

55 Los ésteres alquílicos de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados especialmente preferentes son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo y (met)acrilato de laurilo. En particular se usa acrilato de n-butilo.

Los ésteres alcoxialquílicos de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados especialmente preferentes son (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo y (met)acrilato de metoxietilo. En particular se usa acrilato de metoxietilo.

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

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

10 Otros monómeros posibles son compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, *a*-metilestireno y vinilpiridina.

15 Las proporciones de dieno conjugado y de nitrilo α,β -insaturado en los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención pueden variar en amplios intervalos. La proporción 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. La proporción del o de la suma de los nitrilos α,β -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. Las proporciones de los monómeros se suman respectivamente hasta el 100 % en peso.

20 Los monómeros adicionales pueden encontrarse en cantidades del 0 % al 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 las proporciones correspondientes del o de los dienos conjugados y/o del o de los nitrilos α,β -insaturados por las proporciones de estos monómeros adicionales, sumándose las proporciones de todos los monómeros además respectivamente para obtener el 100 % en peso.

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

30 Si como monómeros adicionales se usan ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, entonces esto se realiza habitualmente en cantidades inferiores al 10 % en peso.

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

40 Los cauchos de nitrilo presentan viscosidades Mooney (ML (1+4 @100 °C)) de 10 a 150, preferentemente de 20 a 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 la norma ASTM D 1646 a 100 °C.

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

45 Se prefieren cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención que presentan unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y dado el caso de uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse. Asimismo se prefieren cauchos de nitrilo que presentan unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y uno o varios ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o amidas, y en particular unidades de repetición de un éster alquílico de un ácido carboxílico α,β -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, 50 (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo o (met)acrilato de laurilo.

Es además **objetivo de la presente invención** un procedimiento para la preparación de cauchos de nitrilo mediante polimerización en emulsión al menos de un nitrilo α,β -insaturado, al menos de un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse en presencia de 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

- (i) el látex obtenido durante la polimerización en emulsión presenta antes de la coagulación un valor de pH de al menos 6,
- 60 (ii) la coagulación de látex se realiza usando al menos una sal de un metal mono, di o trivalente, en caso de la cual se trata opcionalmente de un cloruro, como agente de precipitación,
- (iii) la coagulación de látex se realiza en presencia de poli(acetato de vinilo), que dado el caso está saponificado parcial o totalmente, como agente de co-precipitación y
- 65 (iv) la coagulación de látex y/o el procesamiento del látex coagulado se realiza usando agua que contiene iones cloruro, siempre que en caso de la sal del metal mono, di o trivalente (ii) no se trate de un cloruro.

Este procedimiento proporciona de manera eficaz los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención con el contenido de cloro especial requerido. Tiene además la ventaja de que permite una reducción sustancial de las cantidades de sal necesarias para la coagulación de látex de caucho de nitrilo.

- 5 La preparación de los cauchos de nitrilo se realiza en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante polimerización en emulsión.

10 Las polimerizaciones en emulsión se realizan usando 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.

15 Como **emulsionantes aniónicos** pueden usarse ácidos resínicos modificados que se obtienen mediante dimerización, desproporcionamiento, hidrogenación y modificación de mezclas de ácido resínico, que contienen ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palustrínico, ácido levopimárico. Un ácido resínico modificado especialmente preferente es el ácido resínico desproporcionado (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, volumen 31, páginas 345-355).

20 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 caprónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico. 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, páginas 75-108). Los ácidos carboxílicos preferentes se derivan del ácido de grasa de coco y de sebo de ternera y están parcial o completamente hidrogenados.

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

35 Los **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.

40 Los sulfatos, sulfonatos y fosfatos se usan como sales de litio, sodio, potasio y amonio. Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio.

45 Los 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 de isómeros 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.

50 Los **emulsionantes neutros** se derivan de productos de adición del óxido de etileno y del óxido de propileno en compuestos con suficiente hidrógeno ácido. A esto pertenecen por ejemplo fenol, fenol alquilado y aminas alquiladas. El grado de polimerización promedio de los epóxidos se encuentra entre 2 y 20. Los 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.

55 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.

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

65

La polimerización en emulsión se realiza usando los emulsionantes mencionados. En caso de que tras terminar la polimerización se obtengan látex que debido a una cierta inestabilidad tienden a una autocoagulación anticipada, los emulsionantes mencionados pueden añadirse también aún para la estabilización posterior de los látex. Esto puede ser necesario en particular antes de la separación de los monómeros que no han reaccionado mediante tratamiento con vapor de agua así como antes de un almacenamiento del látex.

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

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

Para el ajuste del 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 (Uraneck, C. A.): "Molecular weight control of elastomers prepared by emulsion polymerization" y D. C. Elackey, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd London, 1975, páginas 329-381).

Los ejemplos de alcoholes que contienen mercaptano y ácidos carboxílicos que contienen mercaptano son monitoetilenglicol y ácido mercaptopropiónico.

Los ejemplos de disulfuros de xantógeno son disulfuro de dimetilxantógeno, disulfuro de dietilxantógeno y disulfuro de diisopropilxantógeno.

Los ejemplos de disulfuros de tiuram son disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram y disulfuro de tetrabutiltiuram.

Los ejemplos de hidrocarburos halogenados son tetraclorometano, cloroformo, yoduro de metilo, diyodometano, difluorodiyodometano, 1,4-diyodobutano, 1,6-diyodohexano, bromuro de etilo, yoduro de etilo, 1,2-dibromotetrafluoroetano, bromotrifluoroetano, bromodifluoroetano.

Los ejemplos de hidrocarburos ramificados son aquéllos de los que puede desprenderse fácilmente un radical H. Los ejemplos de ellos son tolueno, etilbenceno, cumeno, pentaftenilmetano, trifenilmetano, 2,4-difenil, 4-metil-1-penteno, dipenteno así como terpenos tales como por ejemplo limoneno, α -pineno, β -pineno, α -caroteno y β -caroteno.

Los ejemplos de mercaptanos lineales o ramificados son n-hexilmercaptano 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 se prefieren y pueden usarse o bien individualmente 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").

Los alquiltioles o mezclas (de isómeros) de alquiltioles 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-pentametilheptan-4-tiol.

Además 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,

que junto con un procedimiento para su preparación se describe 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,
- (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) a continuación de la reacción, la mezcla de reacción se pone en contacto con una solución acuosa alcalina y se separa el catalizador.

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

La dosificación del regulador del peso molecular o de la mezcla de reguladores del peso molecular se realiza o bien al inicio de la polimerización o sin embargo en porciones en el transcurso de la polimerización, prefiriéndose la
 10 adición en porciones de todos los componentes o los componentes individuales de la mezcla de reguladores durante la polimerización.

El regulador del peso molecular, debido a su función, se encuentra de nuevo en cierta medida en forma de grupos terminales en el caucho de nitrilo. Si por consiguiente se usa por ejemplo un alquiltiol o una mezcla de alquiltioles, el
 15 caucho de nitrilo presenta en cierta medida grupos terminales alquiltio. En el caso de que se use la mezcla especial de mercaptanos C_{12} descrita anteriormente, se trata por consiguiente 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,
 20 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.

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

25 A los peroxocompuestos pertenecen peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos, peroxodifosfatos, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácidos, anhídridos de perácidos y peróxidos con dos restos orgánicos. Las sales adecuadas del ácido peroxodisulfúrico y del ácido peroxodifosfórico son las sales de sodio, potasio y amonio. Los hidroperóxidos adecuados son por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de p-mentano. Los peróxidos adecuados con dos restos orgánicos son peróxido de dibenzoílo, peróxido de 2,4,-
 30 diclorobenzoílo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo etc. Los azocompuestos adecuados son azobisisobutironitrilo, azobisvaleronitrilo y azobisciclohexanonitrilo.

El peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácidos, peroxodisulfato y peroxodifosfato se
 35 usan también en combinación con agentes de reducción. Los agentes de reducción adecuados son sulfenatos, sulfinatos, sulfoxilatos, ditionita, sulfito, metabisulfito, disulfito, azúcar, urea, tiourea, xantogenatos, tiouxantogenatos, sales de hidrazinio, aminas y derivados de amina tales como anilina, dimetilanilina, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. Los sistemas de iniciador que están compuestos de un agente de oxidación y un agente de reducción, se denominan sistemas redox. Con el uso de sistemas redox se usa con frecuencia adicionalmente sales
 40 de compuestos de metales de transición tales como hierro, cobalto o níquel en combinación con agentes formadores de complejos adecuados tales como etilendiamintetraacetato de sodio, nitrilotriacetato de sodio así como fosfato de trisodio o difosfato de tetrapotasio.

Los sistemas redox preferentes son por ejemplo: 1) peroxodisulfato de potasio en combinación con trietanolamina, 2)
 45 peroxodifosfato de amonio en combinación con metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$), 3) hidroperóxido de p-mentano / formaldehídosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe II ($FeSO_4 \times 7 H_2O$), etilendiaminoacetato de sodio y fosfato de trisodio; 4) hidroperóxido de cumeno / formaldehídosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe II ($FeSO_4 \times 7 H_2O$), etilendiaminoacetato de sodio y difosfato de tetrapotasio.

50 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 formador de complejos se refiere a la cantidad de metal de transición usado y es
 55 habitualmente equimolar con éste.

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

60 Se prefiere la adición en porciones de todos los componentes así como de los 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 monómeros y de la temperatura de polimerización.

65

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

Al conseguir **conversiones** 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- α -naftilamina y fenoles aromáticos tales como terc-butilpirocatecol, o fenotiazina.

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 de agua con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

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. Las 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 monómeros.

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

Para la obtención de 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 del 30-50 % en peso de la cantidad total de iniciador. También es posible la dosificación posterior de partes constituyentes individuales del sistema de iniciador.

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

Para la separación de los monómeros que no han reaccionado así como partes constituyentes 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.

Antes de la separación de las partes constituyentes volátiles puede realizarse una estabilización posterior del látex con emulsionante. Para ello se usa convenientemente los emulsionantes mencionados anteriormente en cantidades del 0,1 % al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 2,0 % en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

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

Los agentes protectores frente al envejecimiento fenólicos adecuados son fenoles alquilados, fenol estirenado, fenoles estéricamente impedidos tales como 2, 6-di-terc-butilfenol, 2, 6-di-terc-butil-p-cresol (BHT), 2, 6-di-terc-butil-4-etilfenol, fenoles estéricamente impedidos que contienen grupos éster, fenoles estéricamente impedidos que contienen tioéter, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol) (BPH) así como tiobisfenoles estéricamente impedidos.

En el caso de que una coloración del caucho no tenga importancia, se usan también agentes protectores frente al envejecimiento amínicos por ejemplo mezclas de diaril-p-fenilendiaminas (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil- α -naftilamina (PAN), fenil- β -naftilamina (PBN), preferentemente aquéllas a base de fenilendiamina. Los 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.

A los otros agentes protectores frente al 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 cinc (ZMMBI). Los fosfitos se usan en general en combinación con agentes protectores frente al envejecimiento fenólicos. TMQ, MBI y MMBI se usan sobre todo para tipos de NBR que se vulcanizan de manera peroxídica.

Coagulación de látex:

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 potasio. No se usan ácidos en la coagulación de látex según el procedimiento de acuerdo con la invención.

1. Agente de precipitación: sal de un metal mono, di o trivalente

Como agente de precipitación para la coagulación de látex se usa al menos una sal de un metal mono, di o trivalente.

Como aniones de estas sales se usan habitualmente aniones mono o divalentes. Se prefieren haluros, de manera especialmente preferente cloruro. Pueden usarse también nitratos, sulfatos, hidrogenocarbonatos, carbonatos, formiatos y acetatos.

Preferentemente se realiza la coagulación usando al menos de una sal seleccionada del grupo que está constituido por sales de aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio.

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

Esta sal se usa habitualmente en forma de una solución, cuya concentración asciende a del 0,33 % al 30 % en peso.

Si se usan varias sales distintas como agente de precipitación, entonces pueden usarse éstas como solución acuosa común o sin embargo también en forma de soluciones acuosas separadas.

Para la preparación de la(s) solución(s) salina(s) puede usarse o bien agua desionizada (de manera abreviada también como "DW") o también agua no desionizada (de manera abreviada también como "BW"). El agua no desionizada contiene iones cloruro.

La cantidad total necesaria para la coagulación de látex de sales asciende al 0,1 - 20 % en peso, preferentemente al 0,2 - 15 % en peso, de manera especialmente preferente al 0,5 - 10 % en peso de sal, con respecto al 100 % en peso de caucho de nitrilo.

Agente de co-precipitación: poli(acetato de vinilo) dado el caso parcial o totalmente saponificado

Es importante para el procedimiento de acuerdo con la invención que junto a la sal de un metal mono, di o trivalente se use poli(acetato de vinilo), que dado el caso está parcial o totalmente saponificado, como agente de co-precipitación.

El poli(acetato de vinilo) que va a usarse de acuerdo con la invención, dado el caso parcial o totalmente saponificado, puede contener tipos de distinto peso molecular (o viscosidad en soluciones acuosas) y distintos grados de esterificación (véase Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim-Deefield Beach Florida-Basilea (1980), páginas 374-378).

La viscosidad del poli(acetato de vinilo) que va a usarse, dado el caso parcial o totalmente saponificado se determina según la norma DIN 53015 en soluciones al 4 % en agua destilada a 20 °C y se encuentra en el intervalo de 0,5 a 200 cP, preferentemente en el intervalo de 1 a 100 cP, de manera especialmente preferente en el intervalo de 3 a 70 cP.

El índice de éster del poli(acetato de vinilo) que va a usarse, dado el caso parcial o totalmente saponificado se determina según Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 4ª edición" volumen 2, Analytische Methoden, Georg-Thieme-Verlag (1953) páginas 514-115 y se encuentra en el intervalo de 0 a 240, es decir puede tratarse tanto de tipos no saponificados como de tipos parcialmente saponificados o de tipos completamente saponificados.

El poli(acetato de vinilo) dado el caso parcial o totalmente saponificado se usa habitualmente en forma de una solución acuosa que tiene una concentración en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente en el

intervalo del 0,5 % al 5 % en peso con respecto al caucho de nitrilo.

Ha de mencionarse que es posible realizar sin problemas el procedimiento de acuerdo con la invención con el éxito deseado en ausencia de otros coadyuvantes de precipitación y a este respecto en particular en ausencia de alquilcelulosas C₁-C₄, hidroxialquilcelulosas, materiales de tipo proteína que tienen su origen en plantas o polisacáridos, tales como por ejemplo almidón, o compuestos de poliamina solubles en agua así como gelatina. Es importante el uso de poli(acetato de vinilo).

El látex usado para la coagulación tiene convenientemente una concentración de sólidos en el intervalo del 1 % al 40 % en peso, preferentemente en el intervalo del 5 % al 35 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 10 % al 30 % en peso y de manera muy especialmente preferente en el intervalo del 10 % al 20 % en peso.

La coagulación de látex puede realizarse continuamente o discontinuamente. Se prefiere una coagulación continua que se realiza con ayuda de boquillas.

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

En todas las variantes descritas a continuación es útil cuando tras realizar la combinación de todas las soluciones y sustancias necesarias para la coagulación la mezcla de reacción presenta una temperatura elevada.

El orden de la adición del agente de precipitación y del poli(acetato de vinilo) como agente de co-precipitación al látex de NBR no es crítico. Son posibles las siguientes maneras de proceder:

1) adición de la(s) solución(s) acuosa(s) al látex de caucho de nitrilo en una cantidad que no es suficiente para una coagulación de látex cuantitativa, y adición posterior de la solución acuosa del poli(acetato de vinilo) dado el caso parcial o totalmente saponificado. La solución de poli(acetato de vinilo) puede añadirse tanto a temperatura ambiente o también tras el calentamiento de la mezcla de látex/sal. Preferentemente puede realizarse la adición de la solución de poli(acetato de vinilo) tras un calentamiento de la mezcla de látex/sal hasta temperaturas > 50 °C, preferentemente > 60 °C, de manera especialmente preferente > 80 °C.

2) Adición de una solución acuosa del poli(acetato de vinilo) dado el caso parcial o totalmente saponificado al látex de caucho de nitrilo y adición posterior de la(s) solución(s) salina(s) acuosa(s). La adición de la solución de poli(acetato de vinilo) al látex antes de la solución de electrolito se realiza preferentemente a temperaturas < 40 °C.

3) Adición simultánea de las soluciones acuosas del poli(acetato de vinilo) dado el caso completa o parcialmente saponificado y de la sal/de las sales al látex de caucho de nitrilo. La adición simultánea de sal y poli(acetato de vinilo) se realiza preferentemente a temperaturas < 40 °C, calentándose la mezcla de reacción tras la adición de la mezcla de agente de precipitación hasta temperaturas > 50 °C, preferentemente > 60 °C.

Si se usa como agente de precipitación la sal de un metal divalente, en particular cloruro de magnesio, entonces se prefiere la variante 1 descrita anteriormente. Al látex de NBR se añade en la primera etapa una solución acuosa de MgCl₂, correspondiendo la cantidad de MgCl₂ a aproximadamente de 1/10 a 9/10, preferentemente de 1/4 a 1/5 de la cantidad de sal necesaria para una coagulación de látex cuantitativa y en la segunda etapa no se añade el poli(acetato de vinilo) dado el caso parcial o totalmente saponificado hasta a temperaturas más altas preferentemente > 60 °C, de manera especialmente preferente > 90 °C.

Lavado del caucho de nitrilo coagulado

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 designada como "DW") o agua no desionizada (también designada como "BW").

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

La cantidad del agua de lavado asciende a de 0,5 a 20 partes en peso, preferentemente de 1 a 10 partes en peso y de manera especialmente preferente de 1 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

Preferentemente se someten los grumos de caucho a un lavado de múltiples 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 50 % en peso, preferentemente en el intervalo del 7 al 25 % 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 múltiples etapas, continuo, prefiriéndose para el manejo cuidadoso con agua un lavado a contracorriente.

Separación de agua y secado

Tras finalizar el lavado ha dado buen resultado deshidratar los grumos de caucho de nitrilo. Esto se realiza habitualmente en dos etapas. En la 1ª etapa se deshidratan previamente los grumos de caucho mecánicamente. En la 2ª etapa se evapora el agua residual. Tanto la deshidratación previa como el secado se realizan 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 se realiza contra la corriente de producto (principio de Welding).

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

Sorprendentemente, los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención que tienen el contenido de cloro especial mencionado, conducen a vulcanizados que presentan una corrosividad de metales muy baja y ésta, a pesar del contenido de cloro en el caucho de nitrilo es más alta que en los cauchos de nitrilo libres de halógeno de los documentos EP-A-0 779 300 y EP-A-0 779 301. Éstos tienen además la estabilidad en almacenamiento alto deseada LS de cómo máximo 5 unidades Mooney. 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 de acuerdo con la invención son adecuados para la preparación reproducible de mezclas que pueden vulcanizarse. Las piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de esto mediante vulcanización se caracterizan por consiguiente también por un perfil de propiedades mecánico y físico reproducible. Adicionalmente a la buena estabilidad en almacenamiento, los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención tienen también la alta velocidad de vulcanización deseada (diferencia de tiempo de vulcanización completa menos tiempo de vulcanización prematura), y los vulcanizados obtenidos disponen de un nivel de módulo muy bueno.

Por tanto es **objetivo de la invención** también el uso de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención para la preparación de mezclas que pueden vulcanizarse que contienen al menos un caucho de nitrilo de acuerdo con la invención, al menos un agente reticulante y dado el caso otros aditivos.

La preparación de estas mezclas que pueden vulcanizarse se realiza mediante mezclado al menos de un caucho de nitrilo de acuerdo con la invención, al menos de un agente reticulante y dado el caso de otros aditivos.

Como **agentes reticulantes** se tienen en cuenta por ejemplo agentes reticulantes peroxídicos tales como peróxido de bis(2,4-diclorobencilo), peróxido de dibenzoílo, peróxido de bis(4-clorobenzoílo), 1,1-bis-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, perbenzoato de terc-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxi)buteno, peroxinonilvalerato de 4,4-di-terc-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano, peróxido de terc-butilcumilo, 1,3-bis(t-butilperoxi)-isopropil-benceno, peróxido de di-t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano-3.

Puede ser ventajoso, además de estos agentes reticulantes peroxídicos usar aún otros aditivos, con cuya ayuda pueda elevarse el rendimiento de la reticulación: para ello son adecuados por ejemplo isocianurato 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.

La cantidad total del o de los agentes reticulantes 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 reticulantes pueden usarse también azufre en forma elemental soluble o no soluble o donadores de azufre.

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

También en el caso de la vulcanización de azufre de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención es posible usar aún otros aditivos, con cuya ayuda puede elevarse el rendimiento de la reticulación. Fundamentalmente, la reticulación puede realizarse únicamente sin embargo también con azufre o donadores de azufre.

Por el contrario, la reticulación de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención puede realizarse sin embargo también únicamente en presencia de los aditivos mencionados anteriormente, es decir sin la adición de azufre elemental o donadores de azufre.

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

10 Como ditiocarbamatos pueden usarse por ejemplo: dimetilditiocarbamato de amonio, dietilditiocarbamato de sodio (SDEC), dibutil-ditiocarbamato de sodio (SDBC), dimetilditiocarbamato de cinc (ZDMC), dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC), dibutilditiocarbamato de cinc (ZDBC), etilfenilditiocarbamato de cinc (ZEPC), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), pentametilditiocarbamato de cinc (ZSMC), dietilditiocarbamato de telurio, dibutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel y diisonitilotiocarbamato de cinc.

15 Como tiurams pueden usarse por ejemplo: disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), disulfuro de dimetildifeniltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram y disulfuro de tetraetiltiuram (TETD).

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

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

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

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

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

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

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

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

60 Los aditivos mencionados como también los agentes reticulantes 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 tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, dibencilditiocarbamato de cinc, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, dialquilditiofosfato de cinc, disulfuro de dimorfolilo, dietilditiocarbamato de telurio, dibutilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de cinc, dimetilditiocarbamato de cinc y ditio-biscaprolactama.

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

55 En el caso de la reticulación de azufre de acuerdo con la invención es dado el caso también útil, adicionalmente a los agentes reticulantes y los aditivos mencionados anteriormente usar conjuntamente también otras sustancias orgánicas o inorgánicas, por ejemplo: óxido de cinc, carbonato de cinc, óxido de plomo, óxido de magnesio, óxido de calcio, ácidos grasos orgánicos saturados o insaturados y sus sales de cinc, polialcoholes, aminoalcoholes, tales como por ejemplo trietanolamina así como aminas tales como por ejemplo dibutilamina, díciclohexilamina, ciclohexiletilamina y polieteraminas.

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

65

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

Éstos incluyen por ejemplo las sustancias típicas y suficientemente conocidas por el experto tales como cargas, activadores de cargas, agentes protectores del ozono, agentes protectores frente al envejecimiento, agentes anti-oxidación, coadyuvantes de procesamiento, aceites extensores, ablandadores, materiales de refuerzo y agentes de desmoldeo.

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

Como **activadores de cargas** se tienen en consideración en particular silanos orgánicos, tales como por ejemplo viniltrimetoxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletoxisilano, isoocitiltrimetoxisilano, isoocitiltrietoxisilano, 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.

Como **agentes protectores frente al envejecimiento** pueden añadirse a las mezclas que pueden vulcanizarse aquéllos que se han descrito ya en relación con la coagulación de látex en esta solicitud. Se usan habitualmente en cantidades de aproximadamente 0 a 5 phr, preferentemente de 0,5 a 3 phr, con respecto a 100 phr del caucho de nitrilo.

Como **agentes de desmoldeo** se tienen en consideración: 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 partes constituyentes de mezcla, además productos que pueden aplicarse sobre la superficie del molde, tales como por ejemplo productos a base de compuestos de silicona de bajo peso molecular, productos a base de fluoropolímeros así como productos a base de resinas fenólicas.

Los agentes de desmoldeo se usan como partes constituyentes de mezcla en cantidades de aproximadamente 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 materiales de refuerzo (fibras) de vidrio, según la enseñanza del documento US-A-4.826.721 así como el refuerzo mediante cables, tejidos, fibras de poliamidas alifáticas y aromáticas (Nailon®, Aramida®), poliésteres y productos de fibras naturales.

Es **objetivo de la invención** además un procedimiento para la producción de piezas moldeadas a base al menos de un caucho de nitrilo de acuerdo con la invención, que se caracteriza por que se vulcaniza la mezcla que puede vulcanizarse descrita anteriormente en un procedimiento de conformación, preferentemente con la aplicación del moldeo por inyección.

Por consiguiente es **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, en particular juntas, caperuzas, tubos flexibles o membranas. En particular son adecuados los cauchos de nitrilo de acuerdo para la fabricación de junta tórica, una junta plana, un anillo retén, una guarnición de junta, una caperuza de junta, un tubo flexible de refrigerador de aceite, un tubo flexible de servodirección, un tubo flexible de instalación de climatización, un tubo flexible de aislamiento térmico y de membranas por ejemplo para hidrocojinetes o bombas de membranas.

Como alternativa a la fabricación directa de piezas moldeadas a base del caucho de nitrilo de acuerdo con la invención es también posible que en la preparación del caucho de nitrilo de acuerdo con la invención se incluya o bien (i) una reacción de metátesis o bien (ii) una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior o (iii) únicamente una hidrogenación. Estas reacciones de metátesis o de hidrogenación se describen ambas en la bibliografía y son suficientemente conocidas por el experto.

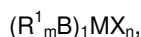
La metátesis se conoce por ejemplo por el documento WO-A-02/100941 así como el documento WO-A-02/100905.

Una hidrogenación puede realizarse con el uso de catalizadores de hidrogenación homogéneos o heterogéneos. Además es posible realizar la hidrogenación *in situ*, es decir en el mismo recipiente de reacción, en el que dado el caso se ha realizado 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 están basados habitualmente en rodio, rutenio o titanio, pero también pueden usarse platino, iridio, paladio, renio, rutenio, osmio, cobalto o cobre o bien como metal o sin embargo preferentemente en forma de compuestos metálicos (**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, US-A-4.503.196).

Los 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 de 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 C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_4-C_8 , un grupo arilo C_6-C_{15} o un grupo aralquilo C_7-C_{15} . B es fósforo, arsénico, azufre o un grupo sulfóxido $S=O$, X es hidrógeno o un anión, preferentemente halógeno y de manera especialmente preferente cloro o bromo, 1 es 2, 3 o 4, m es 2 o 3 y n es 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 3. Los catalizadores preferentes son cloruro de tris(trifenilfosfina)-rodio(I), cloruro de tris(trifenilfosfina)-rodio(III) y cloruro de tris(dimetilsulfóxido)-rodio(III) así como hidruro de tetraquis(trifenilfosfina)-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 $R^1_m B$, en la que R^1 , m y B tienen 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 triarilo, tricicloalquilo, triarilo, triaralquilo, diaril-monoalquilo, diaril-monocicloalquilo, dialquil-monoarilo, dialquilmonocicloalquilo, dicicloalquil-monoarilo o dicicloalquil-monoarilo.

Ciertos ejemplos de co-catalizadores se encuentran por ejemplo en el documento US-A-4.631.315. Más preferentemente, el co-catalizador es trifenilfosfina. El co-catalizador se usa preferentemente en cantidades en un intervalo del 0,3-5 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5-4 % en peso, con respecto al peso del caucho de nitrilo que va a hidrogenarse. Preferentemente, la proporción 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, en particular más de 2 sin embargo menos de 5 partes en peso de co-catalizador con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que va a hidrogenarse.

La realización práctica de esta hidrogenación es suficientemente conocida por el experto por el documento **US-A-6.683.136**. Ésta se realiza habitualmente, solicitándose el caucho de nitrilo que va a hidrogenarse en un disolvente tal como tolueno o monoclorobenceno a una temperatura en el intervalo de 100 °C 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 de partida en al menos un 50 %, preferentemente un 70-100 %, de manera especialmente preferente un 80-100 %.

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.

Los cauchos de nitrilo dado el caso hidrogenados obtenidos tras la reacción de metátesis y/o de hidrogenación de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención pueden introducirse de manera análoga a los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención en composiciones que pueden vulcanizarse y pueden usarse para la fabricación 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.

EJEMPLOS

I Contenido de cloro

El contenido de cloro de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención se determina tal como sigue en cumplimiento con la norma DIN EN 14582, procedimiento A: la muestra de caucho de nitrilo se degrada en un

recipiente a presión según Parr en una masa fundida de peróxido de sodio y nitrato de potasio. A la masa fundida producida se añade solución de sulfito y se acidifica con ácido sulfúrico. En la solución obtenida a este respecto se determina el cloruro producido mediante una valoración potenciométrica con solución de nitrato de plata y se calcula como cloro.

5

II Estabilidad en almacenamiento

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

10

III Comportamiento de vulcanización prematura y velocidad de vulcanización

El comportamiento de vulcanización prematura (Mooneyscorch) se determina con ayuda de un viscosímetro de discos de cizallamiento según la norma DIN 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.

15

La **velocidad de vulcanización** se determina según la norma DIN 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 ha alcanzado el 10 % o el 90 % del grado de vulcanización final.

20

IV Propiedades mecánicas

25

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 DIN 53 504.

V Corrosividad de metales

30

La determinación de la corrosividad de metales se realizó ópticamente mediante valoración de la calidad de la superficie de dos placas de aluminio, entre las que estaba fijado un anillo de junta de NBR, habiéndose almacenado el anillo de junta así fijado durante 6 semanas a 70 °C con el 80 % de humedad del aire relativa. En tanto que en los ejemplos o tablas siguientes esté indicada la abreviatura "TA", ésta significa una temperatura de 20 °C +/- 2 °C.

35

En los siguientes ejemplos se usaron dos látex de caucho de nitrilo con contenidos en acrilonitrilo del 28,1 % en peso de acrilonitrilo (látex A) y del 33,2 % en peso de acrilonitrilo (látex B), que se prepararon según las siguientes instrucciones.

Tabla 1: partes constituyentes de las fórmulas para la preparación de los látex de caucho de nitrilo A y B y condiciones de polimerización

Denominación de látex:	A	B
Butadieno	65	73
Acrilonitrilo	35	27
Cantidad total de agua	200	190
Erkantol® BXG ¹⁾	3,67	3,69
Baykanol® PQ ²⁾	1,10	1,10
Sal de K del ácido grado de coco	0,73	0,73
KOH	0,05	0,05
t-DDM ³⁾	0,24 / 0,24	0,24/0,24
Peroxodisulfato de potasio ⁴⁾	0,39 / 0,20	0,39/0,19
Tris-(α -hidroxi-etil)-amina ⁵⁾	0,57	0,57
Temperatura de polimerización [°C]	18	17
Conversión de polimerización [%]	80	75
Tiempo de polimerización [h]	10	11

1) Sal de sodio de ácidos naftalenosulfónicos mono- y disulfonados, que contienen restos oligoméricos de isobutileno (Erkantol® BXG)

2) Sal de sodio de bis-naftalenosulfonato de metileno (Baykanol® PQ; Lanxess Deutschland GmbH)

3) t-DDM: (dodecilmercaptano terciario); Lanxess Deutschland GmbH

4) n.º de pedido de Aldrich: 21,622-4

5) n.º de pedido de Aldrich: T5,830-0

45

En la preparación de los látex A y B se dispuso respectivamente la cantidad total de los monómeros butadieno y acrilonitrilo en el reactor. La cantidad total de t-DDM y de peroxodisulfato de potasio se distribuyeron, disponiéndose cantidades parciales al inicio de la polimerización en el reactor (respectivamente primera cantidad parcial indicada

en la tabla 1) y dosificándose a un conversión de polimerización del 15 % en el reactor (respectivamente segunda cantidad parcial indicada en la tabla 1).

Al conseguir las conversiones indicadas en la tabla 1) se detuvieron las polimerizaciones. Para ello se usaron los inhibidores de polimerización descritos en la tabla 2).

Tabla 2: detención de las polimerizaciones

Denominación de látex:	A	B
Ditionita de Na ⁶⁾	1,20	-
Dietilhidroxilamina	-	1,0
Hidróxido de potasio	1,28	1,28
6) n.º de pedido de Aldrich: 15,795-3		

Tras la separación de los monómeros que no han reaccionado mediante destilación por vapor de agua así como tras la adición de 1,0 partes en peso de 2,6-di-terc-butil-p-cresol (Vulkanox[®] KB de Lanxess Deutschland GmbH) con respecto al caucho de nitrilo, los dos látex presentaban las siguientes propiedades (tabla 3).

Tabla 3: propiedades de los látex A y B

Denominación de látex:	A	B
Diámetro parcial (d ₅₀) [nm]	28	36
Contenido de sólidos [% en peso]	20,3	19,6
valor de pH	9,9	9,3
contenido de acrilonitrilo [% en peso]	33,2	28,1

En las **series de ejemplo 1, 2, 3 y 5** descritos a continuación se usó **látex A** y para la **serie de ejemplo 4** el **látex B**.

En las **series de ejemplo 1 - 5** se usaron los tipos de poli(acetato de vinilo) (PVA) total o parcialmente saponificados mencionados en la **tabla 4**. Todos los tipos de Polyviol mencionados pueden obtenerse de Wacker Chemie GmbH, los tipos de Mowiol por ejemplo de Kremer Pigmente GmbH & Co. KG.

Tabla 4: tipos de poli(acetato de vinilo) usados y sus propiedades

Denominación de producto	Índice de saponificación ¹⁾ [mg de KOH/g de PVA]	Viscosidad de la solución de poli(acetato de vinilo) (solución al 4 % a 20 °C) ²⁾ [cP]
Polyviol W 30 / 240	240	30
Polyviol W 25 / 240	240	25
Polyviol W 25/ 190	190	25
Polyviol V 03 / 140	140	3
Mowiol 4 - 88	140	4
Polyviol M 05 / 140	140	5
Polyviol M 13 / 140	140	13
Polyviol W 25 / 140	140	25
Mowiol 26 / 88	140	40
Polyviol W 40 / 140	140	40
Mowiol 40 - 88	140	40
Mowiol 4 - 98	20	4
Polyviol 28 / 20	20	28
Mowiol 56 - 98	15	36
Mowiol 28 - 99	8	28
Mowiol 66 - 100	4	66
1) Houben Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4ª edición, volumen 2, Analytische Methoden, Georg Thieme Verlag (1953)		
2) norma DIN 53015		

En las **series de ejemplo 1, 2 y 3 (tablas 5, 6 y 7)** se muestra que mediante el uso de PVA se reduce claramente la cantidad de sal necesaria mínima para una coagulación de látex cuantitativa. En la **serie de ejemplo 4 (tabla 8)** se muestra que los cauchos de nitrilo preparados de esta manera presentan una rápida vulcanización y buenas propiedades de vulcanizado. En la **serie de ejemplo 5 (tabla 9)** se muestra que usando poli(acetato de vinilo) dado el caso total o parcialmente hidrolizado como agente de co-precipitación se obtienen cauchos de nitrilo con contenidos en cloro especiales que presentan en el estado vulcanizado una baja corrosividad de metales.

En las **series de ejemplo 1, 2 y 3** se determinaron las cantidades necesarias mínimas para la coagulación de látex respectivamente de los distintos tipos de PVA, que eran necesarias además de la respectiva cantidad de sal para la coagulación de látex cuantitativa.

5 **Serie de ejemplo 1: coagulación de látex de NBR con $MgCl_2$ y PVA (primera adición de $MgCl_2$ a 20 °C, después de PVA a 90 °C)**

10 En la **serie de ejemplo 1** se añadió al látex A (200 g) en primer lugar a 20 °C una solución acuosa al 20 % del agente de precipitación cloruro de magnesio y a continuación se añadió a 90 °C una solución de PVA (4 % en peso en agua desionizada).

15 En el ensayo comparativo no de acuerdo con la invención (sin PVA) era necesaria para una coagulación de látex cuantitativa una cantidad del 1,31 % en peso de cloruro de magnesio. En los ejemplos de acuerdo con la invención de la serie de ejemplo 1 se usaron respectivamente un 0,87 % en peso de $MgCl_2$, lo que no era suficiente para una coagulación de látex cuantitativa y se determinaron las cantidades de PVA necesarias mínimas para una coagulación de látex cuantitativa.

Tabla 5: serie de ejemplo 1

N.º	poli(acetato de vinilo) usado	$MgCl_2$ [% en peso]	Cantidad de PVA con respecto a NBR [% en peso]
Ensayo comparativo	-	1,31	-
1.1	Polyviol W 30 / 240	0,87	0,5
1.2	Polyviol W 25 / 240	0,87	0,5
1.3	Polyviol W 25 / 190	0,87	0,5
1.4	Polyviol V 03 / 140	0,87	3,5
1.5	Mowiol 4 - 88	0,87	2,5
1.6	Polyviol M 05 / 140	0,87	1,0
1.7	Polyviol M 13 / 140	0,87	0,5
1.8	Polyviol W 25 / 140	0,87	0,5
1.9	Mowiol 26 / 88	0,87	0,6
1.10	Polyviol W 40 / 140	0,87	1,5
1.11	Mowiol 40 - 88	0,87	1,5
1.12	Mowiol 4 - 98	0,87	2,0
1.13	Polyviol 28 / 20	0,87	1,0
1.14	Mowiol 56 - 98	0,87	0,7
1.15	Mowiol 28 - 99	0,87	0,7
1.16	Mowiol 66 - 100	0,87	0,7

20 **Serie de ejemplo 2: coagulación de látex de NBR con $MgCl_2$ y PVA (adición simultánea de $MgCl_2$ y PVA a 20 °C y calentamiento posterior hasta 90 °C)**

25 En la **serie de ejemplo 2** se dosificaron al látex A (200 g) una solución acuosa que contenía tanto el agente de precipitación cloruro de magnesio como el PVA. La adición de la solución de agente de precipitación al látex se realizó a 20 °C, manteniéndose constante la cantidad de $MgCl_2$. A continuación se calentó la mezcla hasta 90 °C con agitación. En los ensayos de la **serie de ejemplo 2** se determinaron las cantidades de PVA necesarias para una coagulación de látex cuantitativa. Estas cantidades de PVA están documentadas en la siguiente tabla.

Tabla 6: serie de ejemplo 2

N.º	poli(acetato de vinilo) usado	$MgCl_2$ [% en peso]	Cantidad de PVA con respecto a NBR [% en peso]
Ensayo comparativo	-	1,31	-
2.1	Polyviol W 30 / 240	0,87	1,1
2.2	Polyviol W 25 / 240	0,87	1,5
2.3	Polyviol W 25 / 190	0,87	1,5
2.4	Polyviol V 03 / 140	0,87	5,0
2.5	Mowiol 4 - 88	0,87	3,0
2.6	Polyviol M 05 / 140	0,87	1,0
2.7	Polyviol M 13 / 140	0,87	0,8
2.8	Polyviol W 25 / 140	0,87	0,5
2.9	Mowiol 26 / 88	0,87	1,1
2.10	Polyviol W 40 / 140	0,87	1,7
2.11	Mowiol 40 - 88	0,87	1,7
2.12	Mowiol 4 - 98	0,87	3,0

2.13	Polyviol 28 / 20	0,87	1,5
2.14	Mowiol 56 - 98	0,87	1,5
2.15	Mowiol 28 - 99	0,87	1,0
2.16	Mowiol 66 - 100	0,87	1,3

Serie de ejemplo 3: coagulación de látex de NBR usando PVA (antes y después de almacenamiento durante 10 semanas de las soluciones acuosas de PVA)

- 5 En la **serie de ejemplo 3** se demuestra la influencia del tiempo de permanencia de la solución acuosa de PVA. Los ensayos de esta serie se realizaron tal como se ha descrito en la serie de ejemplo 1 y de manera concreta respectivamente antes y después de un almacenamiento durante 10 semanas de la solución acuosa de PVA.

Tabla 7: serie de ejemplo 3

N.º	poli(acetato de vinilo) usado	índice de saponificación [mg de KOH/g de PVA]	Viscosidad (solución al 4 % a 20 °C) [cp]	Tiempo de permanencia [semanas]	MgCl ₂ [% en peso]	Cantidad de PVA con respecto a NBR [% en peso]
3.1	Polyviol W 25 / 240	240	25	0	0,87	0,5
3.2	Polyviol W 25 / 240	240	25	10	0,87	1,0
3.3	Polyviol W 25 / 190	190	25	0	0,87	0,5
3.4	Polyviol W 25 / 190	190	25	10	0,87	1,0

Los resultados de la tabla 7 muestran que es algo más ventajoso usar las soluciones de PVA sin almacenamiento más largo.

Serie de ejemplo 4: comparaciones de propiedades para caucho de nitrilo,

a) que se proceso de acuerdo con la invención mediante la coagulación de látex con MgCl₂/PVA (ensayo 4.4)

b) se proceso no de acuerdo con la invención (ensayos V 4.1, V 4.2., V 4.3.)

En la **serie de ejemplo 4** se coaguló el **látex B** de caucho de nitrilo de acuerdo con la invención usando MgCl₂ y PVA (ensayo 4.4) o sin embargo en los ensayos no de acuerdo con la invención 4.1, 4.2, y 4.3 con NaCl (V 4.1), cloruro de magnesio (V 4.2) o en V 4.3 con cloruro de magnesio/metilcelulosa ("MC"; Methocel EXP XZ de la empresa Dow) de acuerdo con la enseñanza del documento DE-OS 23 32 096.

Para la coagulación de látex de la **serie de ejemplo 4** se usaron las cantidades de agente de precipitación y de agente de co-precipitación documentadas en la siguiente tabla. En el ensayo de acuerdo con la invención 4.4 se realizó la adición de MgCl₂ y PVA (Mowiol 66 - 100) conjuntamente en una solución a 23 °C tal como se describe en la siguiente tabla. Los grumos de caucho obtenidos en la coagulación respectivamente se lavaron, se deshidrataron y se secaron.

Para la coagulación de látex se procesaron respectivamente 25 kg de látex con respecto al sólido. La coagulación de látex se realizó de manera discontinua en un recipiente abierto, que puede agitarse con 100 l de capacidad volumétrica. Para la preparación de las soluciones salinas se usó exclusivamente agua para uso industrial (BW) que contiene iones. La concentración de la solución salina así como las cantidades de sal usadas para la precipitación se calcularon respectivamente sin agua cristalina. Las sales usadas en la coagulación de látex, la concentración de las soluciones salinas; las cantidades de sal usadas con respecto al caucho NBR, la temperatura de coagulación, la temperatura durante el lavado así como la duración del lavado etc. están enumerados en las siguientes tablas.

Las cantidades de sal y agente de co-precipitación se diseñaron respectivamente en ensayos previos de modo que los grumos de caucho producidos en la coagulación de látex fueran mayores de 5 mm, para que no se descargaran durante el lavado de grumos posterior. Para el lavado de grumos, el recipiente de coagulación de 100 l estaba dotado de una entrada y salida. En el lado interior del recipiente estaban colocados dos carriles de modo que pudo cerrarse la salida por medio de un tamiz (ancho de malla de 2 mm) antes de la realización del lavado, de modo que los grumos coagulados no se expulsaron en el lavado. El lavado se realizó con un caudal de agua constante de 200 l/h.

En los ensayos no se separó el suero de látex producido durante la coagulación de látex antes del inicio del lavado del recipiente de coagulación; es decir el suero de látex se separó mediante lavado de dilución. El lavado de grumos se realizó a 60 °C durante 5 horas usando agua no desionizada. Tras finalizar el lavado se recogieron los grumos de caucho con un tamiz, se deshidrataron previamente en un tornillo sin fin Welding y se secaron de manera discontinua en una estufa de secado a vacío a 70 °C hasta obtener una humedad residual de < 1,5 % en peso.

Tabla 8: serie de ejemplo 4: condiciones en la coagulación de látex

N.º	Condiciones de la coagulación de látex					
	Agente de precipitación	Cantidad de sal con respecto a NBR [% en peso]	Cantidad de metilcelulosa con respecto a NBR [% en peso]	Cantidad de PVA con respecto a NBR [% en peso]	Temperatura de látex en la adición de sal [°C]	Temperatura tras calentamiento [°C]
V4.1	NaCl	31,8	-	-	23	90
V4.2	MgCl ₂	2,0	-	-	23	90
V4.3	MgCl ₂ /MC *	1,0	0,8	-	23	90
4.4	MgCl ₂ /PVA**	1,0	-	1,0	23	90
* MC significa metilcelulosa						
** Mowiol 66-100						

Tras finalizar la coagulación de látex (antes del inicio del lavado) se recogieron del suero de látex aproximadamente 200 g y se llevaron a ebullición para la separación completa de restos de polímero durante ½ h con reflujo y se filtraron a través de un tamiz de 20 µm. La determinación del valor de CSB del suero (CSB_{suero}) se realizó según la norma DIN 38 409, parte 41 o H 41-1 y H 41-2 mediante determinación del consumo de dicromato de potasio en medio de ácido sulfúrico en presencia de un catalizador de sulfato de plata. Partiendo del valor de CSB del suero (CSB_{suero}) se calculó el valor de CSB que quedaba en el suero con respecto a 1 kg del caucho de nitrilo coagulado (CSB_{NBR}) con ayuda de la ecuación indicada en la descripción.

Tabla 9: serie de ejemplo 4

Valores CSB					
Ejemplo	Agente de precipitación	FS (látex B) [% en peso]	m _{FM} [g _{FM} /kg _{látex}]	CSB _{suero} [gO ₂ /kg _{suero}]	CSB _{NBR} [gO ₂ /kg _{NBR}]
V4.1	NaCl	19,6	0,240	49,0	261
V4.2	MgCl ₂	19,6	0,020	57,2	240
V4.3	MgCl ₂ /MC	19,6	0,322	60,4	232
4.4	MgCl ₂ /PVA	19,6	0,060	60,6	267

Tal como se observa en la tabla mencionada anteriormente, se logra en la coagulación de látex de acuerdo con la invención (ejemplo 4.4) una cantidad mayor de impurezas de bajo peso molecular con respecto al caucho de nitrilo (CSB_{NBR}) en el suero de látex. El caucho de nitrilo coagulado de acuerdo con la invención presenta, por tanto, una mayor pureza que los cauchos de nitrilo coagulados según el estado de la técnica.

De los cauchos de NBR secados se determinaron las viscosidades Mooney antes y después del almacenamiento en aire caliente según la norma DIN 53 523 a 100 °C [ML 1+4 (100 °C)]. Los valores Mooney se indican en la dimensión de unidades Mooney, de forma abreviada ME.

Para el envejecimiento en aire caliente (HLA) se sometieron las hojas homogeneizadas de caucho de Mooney a un almacenamiento durante 48 horas a 100 °C en una estufa de secado de aire circulante. La diferencia de las viscosidades Mooney ("LS"= MV2-MV1) después y antes de HLA es una medida de la estabilidad en almacenamiento de los cauchos de NBR. Para una estabilidad en almacenamiento suficiente es necesaria una diferencia de la viscosidad Mooney después y antes del almacenamiento en aire caliente ≤ 5 ME.

La determinación del contenido de cenizas o del residuo de calcinación se realizó según la norma DIN 53568, parte 1 a una temperatura de 800 °C.

Tabla 10: serie de ejemplo 4

Estabilidad en almacenamiento y contenido de cenizas del caucho de nitrilo de acuerdo con la invención 4.4 en comparación con el estado de la técnica (V 4.1, V 4.2 y V 4.3)					
N.º	Agente de precipitación	Contenido de cenizas [% en peso]	ML(1+4@100 °C) [ME]		
			MV1 [ME]	MV2 [ME]	LS [ME]
V4.1	NaCl	0,2	43	48	5
V4.2	MgCl ₂	0,2	43	44	1
V4.3	MgCl ₂ /MC	0,3	43	45	2

4.4	MgCl ₂ /PVA	0,3	43	45	2
-----	------------------------	-----	----	----	---

En la **tabla 10** se muestra que en la coagulación de látex de acuerdo con la invención la estabilidad en almacenamiento del caucho es tan buena como se desea (modificación de la viscosidad Mooney en almacenamiento durante 48 horas a 100 °C de cómo máximo 5 ME).

Basándose en los cauchos de nitrilo de la **serie de ejemplo 4** se prepararon mezclas en una mezcladora interna de laboratorio de 1,5 l, mezclándose las partes constituyentes de mezcla individuales en el orden indicado. Las partes constituyentes de mezcla totales se refieren a partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo.

Tabla 11: serie de ejemplo 4

Composición de las mezclas de caucho	
Partes constituyentes de mezcla	Cantidad en partes en peso
Cauchos de nitrilo de la serie de ejemplo 4	100,0
ácido esteárico	2,0
óxido de cinc	5,0
negro de humo N 330	40,0
resina de fenol/formaldehído (Plastikator® FH; Lanxess Deutschland GmbH)	5,0
N-ciclohexil-benzotiazilsulfenamida (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 DIN 53 529 con ayuda reómetro Monsanto MDR 2000E. De esta manera se determinaron los tiempos de vulcanización característicos t_{10} y t_{90} .

Según la norma DIN 53 529, parte 3 significan:

t_{10} : tiempo en el que se ha conseguido el 10 % de la conversión

t_{90} : tiempo en el que se ha conseguido el 90 % de la conversión

La fabricación de las probetas vulcanizadas necesarias para las mediciones posteriores se realizó mediante vulcanizado en la prensa con una presión hidráulica de 120 bar durante 30 min a 160 °C. En los vulcanizados se determinaron por medio de ensayos de tracción según la norma DIN 53504 el valor de tensión con alargamiento del 300 % (σ_{300}), la resistencia a la tracción ($\sigma_{\max}$) y el alargamiento de rotura (ϵ_b).

Tabla 12: serie de ejemplo 4

Propiedades de vulcanizado del caucho de nitrilo preparado de acuerdo con la invención 4.4 y de los ejemplos comparativos 4.1, 4.2 y 4.3								
N.º	Agente de precipitación	Vulcanización				Propiedades de vulcanizado		
		MS 5 (120 °C) [min]	t_{10} [s]	t_{90} [s]	$t_{90}-t_{10}$ [s]	σ_{300} [MPa]	$\sigma_{\max}$ [MPa]	ab [%]
V4.1	NaCl	49	7,5	13,2	5,7	8,1	21,9	565
V4.2	MgCl ₂	52	8,0	13,3	5,3	8,2	23,7	608
V4.3	MgCl ₂ /MC	55	7,9	13,9	6,0	7,7	22,7	622
4.4	MgCl ₂ /PVA	57	7,7	13,2	5,5	8,1	22,9	598

Tal como se observa en la tabla mencionada anteriormente, el NBR 4.4. preparado de acuerdo con la invención tiene el tiempo de Scorch más largo (MS 5) y presenta por consiguiente la seguridad de procesamiento más alta. Simultáneamente, en el caso de NBR (4.4) preparado de acuerdo con la invención, la velocidad de vulcanización ($t_{90}-t_{10}$) es la más alta. Las demás propiedades de vulcanización de 4.4. son comparables con los látex coagulados con ayuda de NaCl (4.1) y con MgCl₂ (4.2), siendo σ_{300} con NBR 4.4 significativamente mejor que con NBR 4.3, que se coaguló con ayuda de metilcelulosa.

Serie de ejemplo 5: preparación de cauchos de nitrilo para la comprobación de la corrosividad (5.1-5.4: coagulación de látex de NBR con sales distintas y PVA; adición separada de sal y PVA; calentamiento de la mezcla de reacción tras la adición de sal hasta temperaturas > 80 °C V5.5: coagulación de látex de NBR sin PVA con MgCl₂ y gelatina)

La preparación de los cauchos de nitrilo 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 de acuerdo con la invención usados en la serie de ejemplo 5 se realizó respectivamente con 25 l de látex, usándose **látex A**. El látex A se diluyó además antes de la adición de las soluciones salinas con agua desionizada hasta concentraciones de sólidos en el intervalo del 10-15 % en peso (véase la **tabla 13**). En los ensayos de acuerdo con la invención de esta serie de ensayos se añaden las soluciones acuosas de cloruro de magnesio o cloruro de magnesio y PVA por separado al látex. La concentración de

las soluciones ascendía respectivamente al 5 % en peso. La adición al látex se realizó a 23 °C. Tras el calentamiento de la mezcla de reacción hasta temperaturas >80 °C se añadieron los tipos de PVA indicados en la tabla como soluciones acuosas diluidas (4 % en peso).

- 5 Tras finalizar la coagulación de látex se separaron los grumos de caucho con un tamiz y se lavaron en las condiciones indicadas en la tabla.

- 10 Tras finalizar el lavado se recogieron los grumos de caucho con un tamiz, se deshidrataron previamente en un tornillo sin fin Welding y se secaron de manera discontinua en una estufa de secado a vacío a 70 °C hasta obtener una humedad residual de < 1,5 % en peso.

- 15 Para el ejemplo comparativo V5.5 no se usó para la coagulación de látex ningún PVA, sino más bien una solución acuosa de cloruro de magnesio que contenía gelatina, que contenía el 5 % en peso de MgCl_2 . Como gelatina se usó una gelatina tratada con cal de manera ácida (viscosidad en solución acuosa al 10 %: 92,1 cP; punto isoeléctrico: 8,7) que antes de la coagulación de látex se disolvió en el cloruro de magnesio. Las otras condiciones básicas para la coagulación de látex y el lavado de grumos eran idénticas a la descripción mencionada anteriormente para la serie de ejemplo 5.

Tabla 13: serie de ejemplo 5: condiciones en la coagulación de látex

N.º	Contenido en sólidos del látex [% en peso]	Tipo de PVA	Tipo de sal y cantidad con respecto a NBR [% en peso]	Cantidad de PVA con respecto a NBR [% en peso]	Lavado de grumos			Contenido en cloro [ppm]
					Tipo de agua	T [°C]	Tiempo [h]	
5.1	14,9	Mowiol 66-100	MgSO ₄ /1,0	1,0	agua de uso industrial	90	5	5
5.2	10,3	Mowiol 25/140	MgCl ₂ /0,9	0,6	agua de uso industrial	90	5	12
5.3	12,7	Polyviol WV 05/140	MgCl ₂ /0,9	0,5	agua de uso industrial	90	5	21
5.4	13,7	Mowiol 66-100	MgCl ₂ /0,9	0,7	agua de uso industrial	80	5	23
V5.5	14,8	----	MgCl ₂ /0,7 + 200 ppm de gelatina	----	agua de uso industrial	80	5	75

Para la comprobación de las propiedades corrosivas de los cauchos de nitrilo descritos en la **serie de ejemplo 5** se prepararon las mezclas descritas en la tabla 14.

Tabla 14: vulcanización de los cauchos de nitrilo de la serie de ejemplo 5

Partes constituyentes de mezcla	Cantidad en partes en peso
Cauchos de nitrilo de la serie de ejemplo 5	100,0
Negro de humo N 330 (Statex N 330 de Columbian Carbon)	40,0
Rhenogran [®] BPH-80/L (Rheinchemie Rheinau GmbH)	2,5
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1,0
Polietilenglicol (poliglicol 4000 S)	3,0
Ablandador (Vulkanol [®] OT; Lanxess Deutschland GmbH)	10
N-ciclohexil-benzotiazilsulfenamida (Vulkacit [®] CZ; Lanxess Deutschland GmbH)	2,0
Azufre	2,0
Óxido de cinc	3,0

Basándose en las mezclas mencionadas en la tabla 14 se prensaron placas con 2 mm de espesor, que se vulcanizaron con una presión de 120 bar durante 15 minutos a 160 °C. De las placas vulcanizadas se punzonaron anillos de junta (diámetro exterior: 38 mm; diámetro interior: 20 mm).

Para la comprobación de la corrosión se fijaron los anillos de junta entre dos placas de aluminio tratadas con chorro de arena (dimensión: 50x50x2 mm) y se almacenaron durante 6 semanas con un 80 % de humedad de aire relativa a 70 °C en un armario climatizado. En todas las operaciones manuales se llevaron guantes de tela limpios para evitar una contaminación de las muestras con sudor de la piel. Como referencia se almacenó una placa de aluminio tratada con chorro de arena en las mismas condiciones.

La valoración de la corrosividad de la junta se realizó mediante apreciación visual de las placas de aluminio con una escala de notas de 1 a 4.

Con ayuda de los siguientes dibujos se explica únicamente a modo de ejemplo la escala de evaluación empleada.

Figura 1: en la superficie de aluminio no puede distinguirse ninguna coloración (ensayo de referencia sin anillo de junta)

Figura 2: nota 2

La geometría del anillo de junta puede distinguirse como ligera coloración sobre la superficie de aluminio. El borde exterior del anillo de junta está dibujado únicamente en parte. El borde interior no está dibujado. Sobre la superficie de aluminio no existe ninguna deposición ni ninguna señal de corrosión. Los anillos de junta con esta nota 2 son completamente apropiados para su uso en la práctica.

Figura 3: nota 3

La geometría del anillo de junta está dibujada como coloración sobre la superficie de aluminio. El contorno exterior del anillo de junta está dibujado completamente. La geometría del borde interior del anillo de junta puede distinguirse, sin embargo sin contorno continuo. Sobre la superficie de aluminio no existe ninguna deposición ni ninguna señal de corrosión. Los anillos de junta con la nota 3 son completamente apropiados para su uso en la práctica.

Figura 4: nota 4

El anillo de junta deja sobre la superficie de aluminio una coloración con contornos continuos tanto para el borde exterior como para el borde interior del anillo de junta. Sin embargo sobre la superficie de aluminio no existe ninguna deposición ni ninguna señal de corrosión. Los anillos con la nota 4 son aún apropiados para su uso en la práctica.

Figura 5: nota 5

El anillo de junta deja sobre la superficie de aluminio contornos continuos tanto para el borde exterior como para el borde interior del anillo de junta. Sobre la superficie de aluminio existen en algunos puntos deposiciones y señales claras de corrosión. Los anillos de junta con la nota 5 son apropiados tan sólo de manera limitada para su uso en la práctica.

Las muestras de caucho de nitrilo de acuerdo con la invención de los ensayos 5.1-5.4 así como del ensayo comparativo V5.5 se sometieron a una evaluación óptica de manera análoga. El resultado está representado en la tabla 15.

Tabla 15: serie de ejemplo 5

Evaluación de la corrosividad de la junta de los cauchos de nitrilo					
N.º	Poli(acetato de vinilo) usado	Tipo de sal / cantidad [% en peso]	Cantidad de PVA con respecto a NBR [% en peso]	Contenido de cloro [ppm]	Corrosividad de junta
5.1	Mowiol 66 - 100	Mg ₂ SO ₄ /1,0	1,0	5	1,5
5.2	Mowiol 26/88	MgCl ₂ /0,9	0,6	12	1,5
5.3	Polyviol W 30/240	MgCl ₂ /0,9	0,5	21	2,5
5.4	Mowiol 66 - 100	MgCl ₂ /0,9	0,7	23	2
V5.5	---	MgCl ₂ /0,7 + 200 ppm de gelatina	---	75	5

En la tabla 15 se muestra que basándose en los cauchos de nitrilo preparados de acuerdo con la invención de la **serie de ejemplo 5 (5.1 - 5.4)** con contenidos en cloro de 5 a 23 ppm se obtuvieron vulcanizados sin corrosividad de metales distinguible de manera notable. Todos los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención de la **serie de ejemplo 5** son adecuados para la preparación de anillo de junta con corrosividad de metales baja. A diferencia de esto, el uso de un caucho de nitrilo no de acuerdo con la invención (**V5.5**), que presenta un contenido de cloro demasiado alto, conduce a anillos de junta con una corrosividad de metales considerable.

5

REIVINDICACIONES

1. Caucho de nitrilo, que contiene unidades de repetición al menos de un nitrilo α,β -insaturado, al menos de un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse y que presenta un contenido de cloro en el intervalo de 4 a 25 ppm con respecto al caucho de nitrilo, determinado según la norma DIN EN 14582, procedimiento A.
2. Caucho de nitrilo de acuerdo con la reivindicación 1 con un contenido de cloro en el intervalo de 5 a 23 ppm.
3. Caucho de nitrilo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que presenta unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y dado el caso uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse.
4. Caucho de nitrilo de acuerdo con la reivindicación 3, que presenta unidades de repetición de uno o varios ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o amidas, preferentemente unidades de repetición de un éster alquílico de un ácido carboxílico α,β -insaturado, en particular de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de 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.
5. Caucho de nitrilo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta una viscosidad Mooney (ML (1+4@100 °C)) de 10 a 150, preferentemente de 20 a 100 unidades Mooney.
6. Caucho de nitrilo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -70 °C a +10 °C, preferentemente en el intervalo de -60 °C a 0 °C.
7. Caucho de nitrilo de acuerdo con 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.
8. Procedimiento para la preparación de cauchos de nitrilo mediante polimerización en emulsión al menos de un nitrilo α,β -insaturado, al menos de un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros adicionales que pueden copolimerizarse en presencia de un regulador del peso molecular, sometándose el látex que se produce durante la polimerización que contiene el caucho de nitrilo a una coagulación y lavándose a continuación el caucho de nitrilo coagulado, **caracterizado por que**
 - (i) el látex obtenido durante la polimerización en emulsión presenta antes de la coagulación un valor de pH de al menos 6,
 - (ii) la coagulación de látex se realiza usando al menos una sal de un metal mono-, di- o trivalente, en caso de la cual se trata opcionalmente de un cloruro, como agente de precipitación,
 - (iii) la coagulación de látex se realiza en presencia de poli(acetato de vinilo), que dado el caso está parcial o totalmente saponificado, como agente de co-precipitación y
 - (iv) la coagulación de látex y/o el procesamiento del látex coagulado se realizan usando agua que contiene iones cloruro, siempre que en caso de la sal del metal mono-, di- o trivalente (ii) no se trate de un cloruro.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que como regulador del peso molecular se usa al menos un alquiltiol, que contiene 12-16 átomos de carbono y al menos tres átomos de carbono terciario, estando el azufre unido a uno de estos átomos de carbono terciario.
10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que la polimerización en emulsión se realiza de manera discontinua o continua en una cascada de recipientes con agitación.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 10, en el que al látex que contiene el caucho de nitrilo se añaden antes o durante la coagulación uno o varios agentes protectores frente al envejecimiento.
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 11, en el que para la coagulación de látex se usa cloruro de magnesio, sulfato de magnesio y/o nitrato de magnesio.
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 12, en el que para la coagulación de látex se usan del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,5 % al 10 % en peso al menos de una sal con respecto a caucho de nitrilo.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la concentración de la solución salina de la sal asciende a del 0,3 % al 30 % en peso.
15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el látex usado para la coagulación tiene una concentración de sólidos en el intervalo del 1 % al 40 %, preferentemente en el intervalo del

5 % al 35 % y de manera especialmente preferente en el intervalo del 10 % al 30 % en peso.

16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 15, en el que el lavado del caucho de nitrilo coagulado se realiza a una temperatura en el intervalo de 15 a 90 °C y preferentemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 80 °C.

17. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 16, en el que el poli(acetato de vinilo) usado como agente de co-precipitación, dado el caso saponificado parcial o totalmente, tiene una viscosidad en el intervalo de 0,5 a 200 cP, preferentemente de 1 a 100 cP, de manera especialmente preferente entre 3 y 70 cP (norma DIN 53015) y presenta un índice de éster en el intervalo de 0 a 240 (Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 2ª edición, volumen 2, Analytische Methoden, 1953, páginas 514 a 515).

18. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 17, en el que el poli(acetato de vinilo) usado como agente de co-precipitación, dado el caso saponificado parcial o totalmente, se usa en forma de una solución acuosa que tiene una concentración del 0,1 al 10, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso con respecto al caucho de nitrilo.

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

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

21. Uso de los cauchos de nitrilo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 o 20 para la preparación de mezclas que pueden vulcanizarse.

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

23. Procedimiento para la preparación de una mezcla que puede vulcanizarse de acuerdo con la reivindicación 22, mezclándose al menos un caucho de nitrilo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 o al menos un caucho de nitrilo opcionalmente hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 20, al menos un agente reticulante y dado el caso otros aditivos.

24. Procedimiento para la preparación de piezas moldeadas, vulcanizándose una mezcla que puede vulcanizarse de acuerdo con la reivindicación 22 en un procedimiento de conformación, preferentemente mediante moldeo por inyección.

25. Pieza moldeada que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 24.

26. Pieza moldeada de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizada por que** se trata de una junta, una caperuza, un tubo flexible o una membrana, en particular de una junta tórica, una junta plana, un anillo retén, una guarnición de junta, una caperuza de junta, un tubo flexible de refrigerador de aceite, un tubo flexible de servodirección, un tubo flexible de instalación de climatización, un tubo flexible de aislamiento térmico, una membrana para hidrocojinetes o de una membrana para una bomba de membranas.

Figura 1/5:

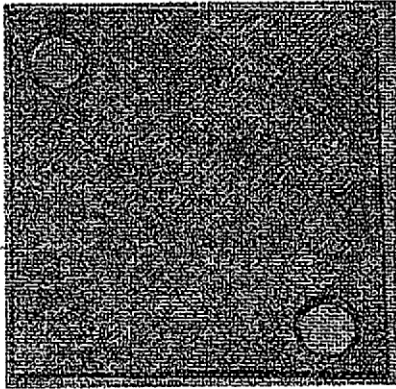


Figura 2/5:

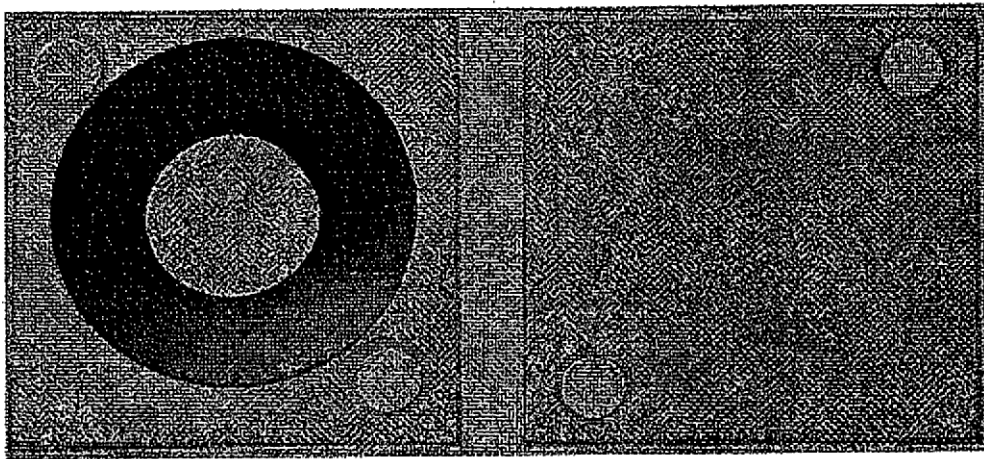


Figura 3/5:

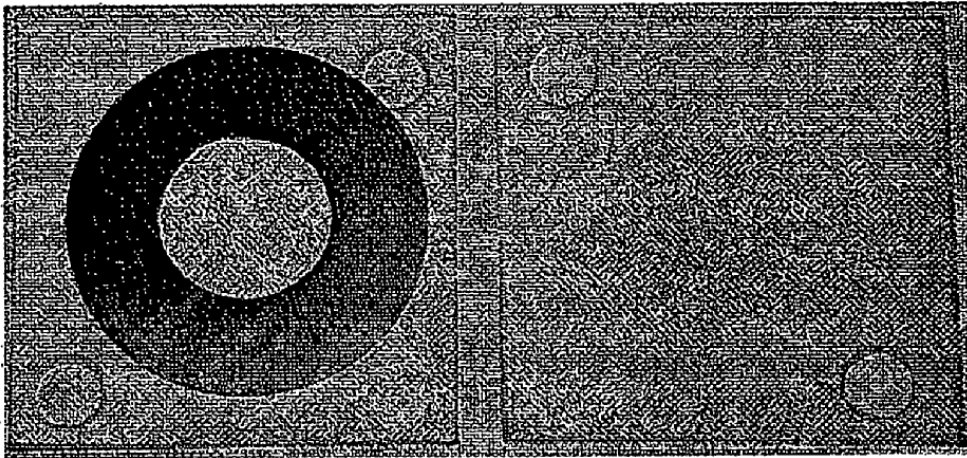


Figura 4/5:

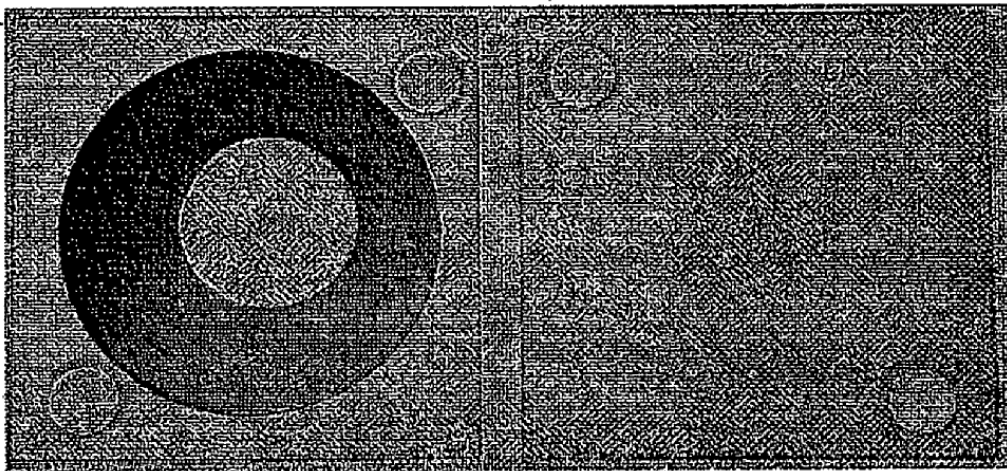


Figura 5/5:

