

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 357**

51 Int. Cl.:

C08L 9/02	(2006.01)	C08L 33/06	(2006.01)	C08L 33/18	(2006.01)
C08L 15/00	(2006.01)	F16L 11/04	(2006.01)	C08F 2/26	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01)	C08L 9/04	(2006.01)	C08K 3/06	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)	C08K 3/34	(2006.01)	C08K 5/14	(2006.01)
C08J 3/215	(2006.01)	C08F 236/12	(2006.01)	C08K 5/11	(2006.01)
C08J 5/00	(2006.01)	C08F 226/06	(2006.01)	C08K 3/04	(2006.01)
C08C 19/02	(2006.01)	C08F 114/06	(2006.01)		
C08C 1/14	(2006.01)	C08F 220/14	(2006.01)		
C08F 2/22	(2006.01)	C08F 220/44	(2006.01)		
C08L 27/06	(2006.01)	C08L 33/12	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2012 PCT/JP2012/052386**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12105645**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2012 E 12742440 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2671914**

54 Título: **Composición de caucho nitrilo, composición de caucho nitrilo reticulable y producto de caucho reticulado**

30 Prioridad:

03.02.2011 JP 2011021799

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

16.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAKEYAMA, YOSHIHISA y
TSUKADA, AKIRA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 642 357 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

Composición de caucho nitrilo, composición de caucho nitrilo reticulable y producto de caucho reticulado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho nitrilo y a una composición de caucho nitrilo reticulable que proporciona caucho nitrilo reticulado que es excelente en términos de resistencia a la permeación de gasolina y resistencia al frío, y a caucho reticulado de la misma.

Técnica anterior

10 En el pasado, el caucho que contiene unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado y unidades monoméricas de dieno conjugado (caucho nitrilo) se ha conocido como caucho que es excelente en términos de resistencia al aceite. Se utiliza principalmente como material para mangueras de combustible, juntas de combustible, envases de combustible, juntas estancas al aceite, mangueras de entrada y otros diversos productos de caucho utilizados alrededor del aceite en piezas industriales y automóviles.

15 En estas aplicaciones, la excelencia en la resistencia al aceite es también una demanda importante, pero los crecientes movimientos de protección del medio ambiente que han surgido recientemente en todo el mundo han llevado a progresar en los esfuerzos para reducir la cantidad de evaporación de la gasolina y otros combustibles a la atmósfera. Por ejemplo, en Japón y Europa, se han restringido las emisiones de NOx. Junto con esto, se está buscando la reducción de la evaporación de combustible. Por esta razón, en las mangueras de combustible, juntas, envases y otras aplicaciones, se busca una resistencia mucho mejor a la penetración de gasolina.

20 En tal situación, el documento de patente 1 divulga una composición polimérica que da un producto polimérico con una propiedad de barrera frente a gases mejorada, una composición polimérica que incluye un ingrediente polimérico que se obtiene mediante coagulación y / o secado de un látex polimérico en el que están dispersos silicatos estratificados que se hinchan en un medio acuoso. Sin embargo, en este documento de patente 1, se planteó el problema de que la resistencia al frío se deteriora cuando se convierte en un producto polimérico.

25 El documento WO 2010/050552 A1 describe una composición de látex de copolímero de nitrilo que comprende un látex de un caucho de copolímero de nitrilo (A) que contiene de 20 a 70 % en peso de una unidad de monómero de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado y un relleno en forma de placa (B). En la composición, el relleno en forma de placa (B) tiene un poder de hinchamiento en agua de 15 a 55 (ml/2 g). Cuando la composición se mezcla con un medio acuoso a una concentración del 5 % en peso para preparar una suspensión, la suspensión tiene un índice tixotrópico (un valor de TI) de 1 a 6. En la composición, la cantidad de relleno en forma de placa (B) es de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero nitrilo (A).

35 El documento EP 2 246 389 A1 describe una composición de látex de copolímero de nitrilo que contiene un látex de un caucho de copolímero de nitrilo (A) que tiene de 10 a 75 % en peso de unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado, de 5 a 89,9 % en peso de unidades monoméricas de dieno conjugado y de 0,1 a 20 % en peso de unidades monoméricas catiónicas y / o unidades monoméricas capaces de formar cationes, una carga inorgánica (B) que tiene una relación de aspecto de 30 a 2.000 y un plastificante (C) que tiene un valor de SP por el procedimiento HOY de 8 a 10,2 (cal/cm³)^{1/2}, en el que se proporciona un contenido de dicho plastificante (C) de 0,1 a 200 partes en peso con respecto a dicho caucho de copolímero de nitrilo (A) como 100 partes en peso.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

40 Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa N.º 2004-51748A

Divulgación de la invención

Problemas que ha de resolver la invención

45 La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición de caucho nitrilo y una composición de caucho nitrilo reticulable que proporciona un caucho nitrilo reticulado que es excelente en términos de resistencia a la permeación de gasolina y resistencia al frío, y un caucho reticulado de la misma.

Medios para resolver los problemas

50 Los inventores realizaron estudios intensivos para conseguir este objetivo y, como resultado, descubrieron que cuando la distribución del tamaño de partícula del área de superficie de una carga inorgánica estratificada está en un intervalo específico, se puede fabricar un caucho reticulado que exhibe una excelente resistencia a la permeación de gasolina y resistencia al frío y, de este modo, completaron la presente invención.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho nitrilo como se define en

la reivindicación 1. Adicionalmente, una proporción del contenido de las unidades monoméricas catiónico del caucho nitrilo (A) es, preferiblemente, de 0,1 a 20 % en peso. Preferentemente, el monómero que forma las unidades monoméricas catiónico es un monómero de amina terciaria cíclica que contiene grupos vinilo. Adicionalmente, la composición de caucho nitrilo de la presente invención preferiblemente contiene además al menos un tipo de resina termoplástica seleccionada del grupo que comprende una resina de cloruro de vinilo y una resina acrílica en una proporción de 1 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A).

Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho nitrilo reticulable que contiene la composición de caucho nitrilo mencionada anteriormente y un agente de reticulación, y un caucho reticulado obtenido mediante reticulación de la composición de caucho nitrilo reticulable. Adicionalmente, se proporciona una manguera fabricada a partir del caucho reticulado de la presente invención.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de la composición de caucho nitrilo mencionada anteriormente, como se define en la reivindicación 8.

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho nitrilo y una composición de caucho nitrilo reticulable que puede proporcionar caucho nitrilo reticulado que es excelente en términos de resistencia a la permeación de gasolina y de resistencia al frío, y caucho reticulado de la misma. Como resultado, el caucho reticulado que se obtiene usando la composición de caucho nitrilo de la presente invención es excelente en términos de resistencia a la permeación de gasolina y de resistencia al frío, además de las propiedades inherentes de caucho nitrilo con resistencia al aceite excelente.

Breve descripción de las figuras

[FIG. 1] la figura 1 es una vista para explicar la mediana del tamaño (d50); d10 y d90 en la distribución del tamaño de partícula de la superficie de la carga inorgánica estratificada (B).

Descripción de las realizaciones

La composición de caucho nitrilo de la presente invención contiene un caucho nitrilo (A) que contiene, con respecto a las unidades monoméricas totales, de 20 a 80 % en peso de unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturados, de 20 a 80 % en peso de unidades monoméricas de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas y de 0 a 30 % en peso de unidades monoméricas catiónicas y una carga inorgánica estratificada (B) con una distribución del tamaño de partícula del área de superficie en la que a) una mediana del tamaño (d50) de la distribución acumulada del área de superficie es de 0,20 μm a 6,0 μm y b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie es 1,1 μm o más en una proporción de 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A).

Caucho de nitrilo (A)

El caucho nitrilo (A) utilizado en la presente invención es caucho nitrilo que contiene de 20 a 80 % en peso de unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturados, de 20 a 80 % en peso de unidades monoméricas de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas y de 0 a 30 % en peso de unidades monoméricas catiónicas.

El monómero de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado que forma las unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado no está particularmente limitado, siempre que un compuesto α , β -etilénicamente insaturado que tenga un grupo nitrilo, pero, por ejemplo, se pueden mencionar acrilonitrilo; α -cloroacrilonitrilo, α -bromoacrilonitrilo y otros α -halógenoacrilonitrilos; metacrilonitrilo y otros α -alquilacrilonitrilos. Entre estos también son preferentes el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, y el acrilonitrilo es particularmente preferente. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

La proporción del contenido de las unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado en el caucho nitrilo (A) es de 20 a 80 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente de 30 a 70 % en peso, más preferentemente de 40 a 65 % en peso. Si la proporción del contenido de las unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido se deteriora en cuanto a la resistencia al aceite y se deteriora en la resistencia a la penetración de gasolina. Por otra parte, si la proporción del contenido de las unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado es demasiado alta, el caucho reticulado obtenido se vuelve alto en cuanto a la temperatura de fragilización e inferior en cuanto a la resistencia al frío.

El caucho nitrilo (A) utilizado en la presente invención contiene unidades monoméricas de dieno conjugado, ya que el caucho reticulado obtenido tiene elasticidad del caucho. Obsérvese que las unidades monoméricas de dieno conjugado pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas.

Como los monómeros de dieno conjugado que forman las unidades monoméricas de dieno conjugado, son

preferibles los monómeros de dieno conjugado con de 4 a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, pueden mencionarse 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-pentadieno. Entre estos también es preferente el 1,3-butadieno. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

5 La proporción del contenido de las unidades monoméricas de dieno en el caucho nitrilo (A) es de 20 a 80 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente de 29,9 a 69,9 % en peso, más preferentemente de 34,7 a 59,7 % en peso.

10 Si la proporción del contenido de las unidades monoméricas de dieno conjugado es demasiado baja, puede disminuir la elasticidad del caucho del caucho reticulado obtenido. Por otra parte, si la proporción del contenido de las unidades monoméricas de dieno conjugado es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido se puede deteriorar en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina.

Adicionalmente, el caucho nitrilo (A) usado en la presente invención contiene, preferentemente, unidades monoméricas catiónicas seleccionadas del grupo que consiste en unidades monoméricas que contienen cationes y unidades monoméricas capaces de formar cationes.

15 El monómero que contiene cationes que forma las unidades monoméricas catiónicas no está particularmente limitado en tanto que un monómero que forma unidades monoméricas que se cargan más cuando el polímero obtenido contacta con agua o con una solución acuosa ácida. Como tal monómero que contiene cationes, por ejemplo, se puede mencionar un monómero que contiene un grupo sal de amonio cuaternario. Adicionalmente, como monómero que forma unidades monoméricas capaces de formar cationes, un monómero que tiene una parte precursora (sustituyente), tal como un grupo amino terciario que forma sales de amonio (por ejemplo, una sal de amina de ácido clorhídrico o sal de amina de ácido sulfúrico) y pueden mencionarse otros cationes cuando se pone en contacto ácido clorhídrico, ácido sulfúrico u otra solución acuosa ácida.

20 Como ejemplos específicos del monómero que contiene cationes pueden mencionarse cloruro de (met)acriloloxitrimetilamonio, cloruro de (met)acriloloxi-hidroxipropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acriloloxitrietilamonio, cloruro de (met)acriloloxidimetilbencilamonio, sulfato de metil (met)acriloloxitrimetilamonio y otros monómeros de éster de ácido (met)acrílico que contienen un grupo que tiene una sal de amonio cuaternario; cloruro de (met)acrilamidapropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrilamidapropildimetilbencilamonio y otros monómeros de (met)acrilamida que contienen un grupo que tiene una sal de amonio cuaternario.

25 Como ejemplos específicos del monómero que forma las unidades monoméricas capaces de formar cationes, se pueden mencionar 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y otros monómeros de amina terciaria cíclica que contiene un grupo vinilo; (met)acrilato de dimetilaminoetilo y otros monómeros de éster de ácido (met)acrílico que contiene un grupo amino; (met)acrilamida de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropil acrilamida y otros monómeros de (met)acrilamida que contiene grupo amino terciario; N-(4-anilino-fenil)acrilamida, N-(4-anilino-fenil)metacrilamida, N-(4-anilino-fenil)cinnanamida, N-(4-anilino-fenil)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi) anilina y N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

35 Entre los monómeros mencionados anteriormente también, dado que los efectos ventajosos de la presente invención son más notables, los monómeros de aminas terciarias cíclicas que contienen grupos vinilo, los monómeros de éster de ácido (met)acrílico que contienen grupos amino terciarios y los monómeros de (met)acrilamida que contienen grupos amino terciarios son preferentes, mientras que son más preferentes los monómeros de amina terciaria cíclica que contiene grupos vinilo y los monómeros de acrilamida que contienen grupos de amino terciario, los monómeros de amina terciaria cíclica que contienen grupos vinilo son todavía más preferentes, entre estos, son particularmente las piridinas que contienen grupos vinilo y es más preferente 2-vinilpiridina.

40 La proporción del contenido de las unidades monoméricas catiónicas es de 0 a 30 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente de 0,1 a 20 % en peso, más preferentemente de 0,3 a 10 % en peso. Al incluir unidades monoméricas catiónicas, el caucho reticulado obtenido se hace más excelente en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina.

45 Adicionalmente, el caucho nitrilo (A) utilizado en la presente invención puede contener, además de las unidades monoméricas de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, las unidades monoméricas de dieno conjugado y las unidades monoméricas catiónicas mencionadas anteriormente, unidades de otros monómeros que pueden copolimerizar con los monómeros que forman estas unidades monoméricas. La proporción del contenido de otras unidades monoméricas es, preferentemente de 30 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente de 20 % en peso o menos, además, preferentemente de 10 % en peso o menos.

50 Como tales otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, se pueden mencionar éter de fluoroetilvinilo, éter de fluoropropilvinilo, o-(trifluoro)metilestireno, pentafluorobenzoato de vinilo, difluoroetileno, tetrafluoroetileno y otros compuestos de vinilo que contienen flúor; 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, norborneno de vinilo, dicitropentadieno y otros compuestos de dieno no conjugado; etileno; propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y otros compuestos de α -olefina; ácido acrílico, ácido metacrílico y otros ácidos carboxílicos monovalentes α , β -etilénicamente insaturados; ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico, ácido fumárico y otros ácidos carboxílicos polivalentes α , β -etilénicamente insaturados con y sus anhídridos; (met)acrilato de metilo,

(met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y otros ésteres de alquilo de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturados; maleato de monoetilo, maleato de dietilo, maleato de monobutilo, maleato de dibutilo, fumarato de monoetilo, fumarato de dietilo, fumarato de monobutilo, fumarato de dibutilo, fumarato de monociclohexilo, fumarato de dicitlohexilo, itaconato de monoetilo, itaconato de dietilo, itaconato de monobutilo, itaconato de dibutilo y otros monoésteres y diésteres de ácidos carboxílicos polivalentes α,β -etilénicamente insaturados, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de metoxipropilo, (met)acrilato de butoxietilo y otros ésteres de alcoxilquilo de ácidos carboxílicos polivalentes α,β -etilénicamente insaturados; (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y otros ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos polivalentes α,β -etilénicamente insaturados; divinilbenceno y otros compuestos de divinilo; di(met)acrilato de etileno, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de etilenglicol y otros ésteres de ácido di(met)acrílico; tri(met)acrilato de trimetilopropano y otros ésteres de ácido tri(met)acrílico; y otros monómeros polifuncionales etilénicamente insaturados y, también, N-metilol (met)acrilamida, N,N'-dimetilol (met)acrilamida, y otros compuestos autorreticulables.

El caucho nitrilo (A) tiene una viscosidad de Mooney (a continuación, a veces denominada "viscosidad de Mooney polimérica") (ML_{1+4} , 100 °C) de 3 a 250, preferentemente de 15 a 180, más preferentemente de 20 a 160. Si el caucho nitrilo (A) tiene una viscosidad de Mooney polimérica demasiado baja, pueden disminuir las características de resistencia del caucho reticulado obtenido. Por otra parte, si es demasiado alta, la operabilidad puede deteriorarse.

El caucho nitrilo (A) utilizado en la presente invención puede producirse copolimerizando los monómeros mencionados anteriormente que forman el caucho nitrilo (A). El procedimiento de copolimerizar los monómeros no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, se pueden usar adecuadamente el procedimiento de polimerización en emulsión que usa sulfonato de dodecibenceno de sodio u otro agente emulsionante para obtener un látex de un copolímero que tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 50 a 1000 nm, el procedimiento de polimerización en suspensión que utiliza un alcohol polivinílico u otro dispersante para obtener una dispersión acuosa de un copolímero que tiene un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 0,2 a 200 μm (incluyendo también el procedimiento de polimerización en microsuspensión). Entre estos también, dado que el control de la reacción de polimerización es fácil, el procedimiento de polimerización en emulsión es más preferente.

El procedimiento de polimerización en emulsión se realiza, preferentemente, mediante el procedimiento siguiente.

Obsérvese que, más adelante, adecuadamente, un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado se denominará "monómero (m1)", un monómero de dieno conjugado se denominará "monómero (m2)" y un monómero que forma unidades monoméricas catiónicas se denominará "monómero (m3)".

Es decir, es preferente el procedimiento de polimerizar en emulsión una mezcla de monómeros que está comprendida por el monómero (m1) de 20 a 80 % en peso, preferentemente de 30 a 75 % en peso, más preferentemente de 40 a 70 % en peso, el monómero (m2) de 20 a 80 % en peso, preferentemente de 24,9 a 69,9 % en peso, más preferentemente de 29,7 a 59,7 % en peso, y el monómero (m3) de 0 a 30 % en peso, preferentemente de 0,1 a 20 % en peso, particularmente preferentemente de 0,3 a 10 % en peso (aunque, siendo el total del monómero (m1), monómero (m2) y monómero (m3) el 100 % en peso), detener la reacción de polimerización en el punto de tiempo en el que la velocidad de conversión del polímero es, preferentemente, de 50 a 95 % en peso, después retirar los monómeros que no han reaccionado según se desee.

Si la cantidad de uso del monómero (m1) usada para el procedimiento de polimerización en emulsión es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido se deteriora en cuanto a la resistencia al aceite y, por consiguiente, se deteriora en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina. Por otra parte, si la cantidad de uso del monómero (m1) es demasiado grande, tiende a deteriorarse en cuanto a la resistencia al frío. Si la cantidad de uso del monómero (m2) es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido se deteriora en cuanto a la resistencia al frío, mientras que si la cantidad de uso del monómero (m2) es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido tiende a deteriorarse en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina. Adicionalmente, utilizando el monómero (m3) en el intervalo mencionado anteriormente, el caucho reticulado obtenido se puede mejorar adicionalmente en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina.

Obsérvese que, si la velocidad de conversión del polímero para detener la reacción de polimerización es demasiado baja, la recuperación de los monómeros sin reaccionar se hace extremadamente difícil. Por otra parte, si es demasiado alta, el caucho reticulado obtenido se deteriora en cuanto a las propiedades físicas normales.

Cuando se lleva a cabo la polimerización en emulsión, puede utilizarse adecuadamente un agente emulsionante, un iniciador de la polimerización, materiales de polimerización secundarios, etc., que se conocen convencionalmente en el campo de la polimerización en emulsión. La temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización también se pueden ajustar adecuadamente.

Adicionalmente, también es posible utilizar las cantidades totales de los monómeros (m1) a (m3) que se usan para la polimerización en emulsión para iniciar la reacción de polimerización, pero desde el punto de vista de controlar la distribución de la composición de las unidades monoméricas del copolímero que se forma y obtener un caucho

reticulado más rico en cuanto a la elasticidad de caucho, es preferente utilizar partes de las cantidades totales de los monómeros (m1) a (m3) que se usan para que la polimerización en emulsión para iniciar la reacción de polimerización y, después, añadir los restos de los monómeros (m1) a (m3) que se utilizan para la polimerización en emulsión en una etapa en el medio de la reacción para continuar la reacción de polimerización. Esto se debe a que si termina haciendo que las cantidades totales de los monómeros (m1) a (m3) que se usan para que la polimerización en emulsión reaccionen desde el momento del inicio de la reacción de polimerización, la distribución de la composición del copolímero acabará siendo más amplia.

En este caso, es preferente cargar en el reactor una mezcla de monómeros que comprende, preferentemente, de 10 a 100 % en peso del monómero (m1) que se usa para la polimerización, más preferentemente de 20 a 100 % en peso, particularmente más preferentemente de 30 a 100 % en peso, preferentemente de 5 a 90 % en peso del monómero (m2) que se utiliza para la polimerización, más preferentemente de 10 a 80 % en peso, particularmente preferentemente de 15 a 70 % en peso y, preferentemente, de 0 a 100 % en peso del monómero (m3) que se utiliza para la polimerización, más preferentemente de 30 a 100 % en peso, particularmente preferentemente de 70 a 100 % en peso para iniciar la reacción de polimerización, añadir los restos de los monómeros cuando la velocidad de conversión del polímero con respecto a la mezcla monomérica que se carga en el reactor está, preferentemente, en el intervalo de 5 a 80 % en peso, de modo que continúe la reacción de polimerización. Obsérvese que, aunque no se utilicen los monómeros (m3), entre el monómero (m1) y el monómero (m2) que se utilizan para la polimerización, es preferente utilizar las cantidades mencionadas anteriormente para iniciar la reacción de polimerización y luego añadir los restos del monómero (m1) y el monómero (m2) al reactor para la polimerización.

El procedimiento de añadir los monómeros restantes no está particularmente limitado. Pueden añadirse todos juntos, pueden añadirse en lotes o pueden añadirse de forma continua. En la presente invención, desde el punto de vista de permitir un control sencillo de la distribución de la composición del copolímero obtenido, es preferente añadir los restos de los monómeros en lotes y es particularmente preferente añadirlos divididos en de uno a seis lotes. Si se añaden los restos de los monómeros en lotes, las cantidades de monómeros añadidos en lotes y los tiempos de adición de los lotes se pueden ajustar de acuerdo con el progreso en la reacción de polimerización para obtener el caucho nitrilo deseado (A).

Después de la finalización de la reacción de polimerización, si se desea, se puede usar destilación por calentamiento, destilación al vacío, destilación con vapor de agua u otro procedimiento conocido para eliminar los monómeros sin reaccionar para obtener de este modo un látex del caucho nitrilo (A). En la presente invención, el látex del caucho nitrilo (A) que se obtiene mediante el procedimiento de polimerización en emulsión tiene una concentración del contenido de sólidos de, preferentemente, 5 a 70 % en peso, más preferentemente de 10 a 60 % en peso, particularmente preferentemente de 15 a 50 % en peso.

Obsérvese que, el caucho nitrilo (A) utilizado en la presente invención puede ser también un caucho nitrilo hidrogenado obtenido por hidrogenación (reacción de adición de hidrógeno) al menos parte de las unidades monoméricas de dieno conjugado del copolímero que se obtiene mediante copolimerización de la manera anterior. Obsérvese que, en la presente invención, se considera que las unidades monoméricas de dieno conjugado incluyen unidades que tienen estructuras en las que las unidades monoméricas de dieno conjugado están hidrogenadas (unidades monoméricas de dieno conjugado saturado). El procedimiento de hidrogenación no está particularmente limitado, pero se puede emplear un procedimiento conocido. Cuando se hace que el caucho nitrilo (A) sea un caucho nitrilo hidrogenado, su valor de yodo está, preferentemente, en el intervalo de 0 a 70, más preferentemente en el intervalo de 4 a 60. Al hidrogenar el caucho nitrilo (A) para obtener un caucho nitrilo hidrogenado, es posible mejorar la resistencia al calor, la resistencia a la intemperie y la resistencia al ozono.

Carga inorgánica estratificada (B)

Para conferir al caucho reticulado obtenido resistencia a la penetración de gasolina y resistencia al frío excelentes, la composición de caucho nitrilo de la presente invención contiene una carga inorgánica estratificada (B) con una distribución del tamaño de partícula del área de superficie en el que a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie es de 0,20 μm a 6,0 μm y b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie es 1,1 μm o más en una proporción de 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A).

La carga inorgánica estratificada (B) es un compuesto inorgánico con una relación de aspecto de 30 a 2000 y es una carga inorgánica en forma de placa plana. Si la relación de aspecto es demasiado pequeña, el caucho reticulado obtenido termina deteriorándose en cuanto a la resistencia a la penetración de gasolina. Por otra parte, si la relación de aspecto es demasiado grande, la dispersión en la composición de caucho nitrilo se hace difícil y el caucho reticulado termina cayendo en cuanto a la resistencia mecánica. La relación de aspecto de la carga inorgánica estratificada (B) es, preferentemente, de 40 a 1.000, particularmente preferentemente de 50 a 500.

La relación de aspecto de la carga inorgánica estratificada (B) puede calcularse hallando la proporción entre el tamaño promedio plano y el espesor promedio de las partículas primarias de la carga inorgánica estratificada (B). En el presente documento, el tamaño promedio plano y el espesor promedio son valores de los promedios numéricos que se obtienen midiendo los tamaños en la dirección plana y los espesores de 100 partículas de la carga inorgánica

estratificada (B) que se han seleccionado al azar mediante un microscopio interatómico y calculando los promedios aritméticos.

La carga inorgánica estratificada (B) utilizada en la presente invención no está particularmente limitada. Puede ser una derivada de origen natural, puede ser una natural que está refinada y tratada de otra manera, y puede ser una sintética. Como ejemplos específicos, se pueden mencionar caolinita y haloisita y otras caolinitas; montmorillonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita, estevensita, mica y otras esmectitas; vermiculitas; cloro; talco; vidrio E o vidrio C y otras partículas amorfas en forma de placa compuestas de copos de vidrio. Entre estas, son preferentes las esmectitas y son particularmente preferentes la montmorillonita, la mica y la saponita. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados. Obsérvese que, la montmorillonita, la mica y la saponita son estructuras multicapa que tienen iones positivos intercambiables entre las capas, por lo que si el caucho nitrilo (A) mencionado anteriormente tiene unidades monoméricas catiónicas, tiene una excelente dispersabilidad en el caucho nitrilo (A).

En el presente documento, entre los tipos mencionados anteriormente, la montmorillonita está contenida como ingrediente principal en la bentonita. Por lo tanto, como la montmorillonita, es posible utilizar una que se obtiene refinando la bentonita.

La carga inorgánica estratificada (B) usada en la presente invención es una capa inorgánica estratificada (B) con una distribución del tamaño de partícula del área de superficie en el que a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie es de 0,20 μm a 6,0 μm y b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie es 1,1 μm o más. En el presente documento, la distribución del tamaño de partícula del área de superficie de la carga inorgánica estratificada (B) se halla usando un dispositivo de medición del tamaño de partícula mediante difracción/dispersión láser.

Obsérvese que, el "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada de área de superficie" muestra el tamaño de partícula (μm) en el que la distribución acumulada del área de superficie (%) (ordenada al lado derecho de la figura 1) es 50 % cuando se usa un dispositivo de medición del tamaño de partícula de difracción / dispersión láser (por ejemplo, nombre del producto: "LS230" fabricado por Beckman Coulter) para medir la distribución del tamaño de partícula del área de superficie y, como se muestra en la figura 1, representando el valor del tamaño de partícula en volumen (μm) convertido en un log en base 10 (\log_{10}) sobre las abscisas y representando la distribución acumulada del área de superficie (%) en el eje de ordenadas. En el presente documento, la "distribución acumulada del área de superficie (%)" es la distribución obtenida hallando el valor del "número de partículas de cada tamaño de partícula en volumen" multiplicado por el "área de superficie de las partículas" (denominándose el producto "P") integrado para todos los tamaños de partícula en volumen (designándose este valor " Q ") y normalizándolo de manera que el total de los valores de P/Q en todos los tamaños de partículas se convierta en 100 (%).

Obsérvese que, el "tamaño de partícula en volumen (μm)" es el tamaño de partícula que se encuentra mediante el procedimiento de difracción / dispersión láser. Se calcula irradiando un haz láser en una dispersión acuosa de la carga inorgánica estratificada y procesando la distribución de la resistencia espacial de la luz difractada / dispersada obtenida basada en la Teoría de Dispersión de Mie.

Adicionalmente, la "b) el d90-d10 distribución acumulada del área de superficie" muestra la dispersión distribuida de la carga inorgánica estratificada en la distribución del tamaño de partícula del área de superficie que se encuentra de la misma manera que la anterior. En el presente documento, d90, como se muestra en la figura 1, muestra el tamaño de partícula (μm) en el que el valor acumulado (ordenada en el lado derecho de la figura 1) es el 90 % cuando se representa el valor del tamaño de partícula en volumen (μm) convertido en un log en base 10 (\log_{10}) sobre las abscisas y se representa la distribución acumulada del área de superficie (%) en el eje de ordenadas. Del mismo modo, d10, como se muestra en la figura 1, muestra el tamaño de partícula (μm) en el que el valor acumulado (ordenada en el lado derecho de la figura 1) es el 10% cuando se representa el valor del tamaño de partícula en volumen (μm) convertido en un log en base 10 (\log_{10}) sobre las abscisas y se representa la distribución acumulada del área de superficie (%) en el eje de ordenadas. Adicionalmente, "d90-d10" es el valor de d90 menos el valor de d10. Si "d90-d10" es grande, significa que la dispersión distribuida de la carga inorgánica estratificada es ancha, mientras que si "d90-d10" es pequeña, significa que la dispersión distribuida de la carga inorgánica estratificada es estrecha.

Si el "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada es menor que 0,20 μm , la proporción de partículas finas es alta, por lo que la superficie de contacto con el caucho nitrilo (A) se hace grande y la interacción se hace más fuerte, la movilidad molecular del caucho nitrilo (A) está restringida y el caucho reticulado obtenido cae en lo que respecta a la elongación y se deteriora en cuanto a la resistencia al frío.

Adicionalmente, si el "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada es superior a 6,0 μm , la proporción de las partículas gruesas es alta, por lo que el caucho reticulado obtenido se deteriora en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina.

Si el "b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada es menor

que 1,1 μm , la proporción de partículas finas es alta, por lo que la superficie de contacto con el caucho nitrilo (A) se hace grande y la interacción se hace más fuerte, la movilidad molecular del caucho nitrilo (A) está restringida y el caucho reticulado obtenido cae en lo que respecta a la elongación y se deteriora en cuanto a la resistencia al frío.

- 5 El "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada (B) es preferentemente, de 0,20 a 5,0 μm , particularmente preferentemente de 0,20 a 4,5 μm , dado que los efectos ventajosos de la presente invención son más notables.

Adicionalmente, el "b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada (B) es, preferentemente, de 1,1 a 60,0 μm , más preferentemente de 1,1 a 30,0 μm , dado que los efectos ventajosos de la presente invención son más notables.

- 10 El tamaño de partícula promedio en volumen de la carga inorgánica estratificada (B) que se mide mediante un dispositivo de medición del tamaño de partícula de difracción / dispersión láser es, preferentemente, de 0,6 a 80 μm , más preferentemente de 0,7 a 60 μm , adicionalmente preferentemente, de 0,8 a 40 μm .

- 15 El procedimiento para obtener la dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica estratificada (B) usada en la presente invención es, preferentemente, agitar la carga inorgánica estratificada junto con poliacrilato de sodio y otro dispersante en agua para producir la dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada, junto al uso de un dispersor de tipo húmedo para hacer que el material de carga inorgánica estratificada que está contenido en la dispersión primaria (X) se disperse en el agua hasta que se hace que la carga inorgánica estratificada tenga la distribución de tamaño de partícula predeterminada. Como el dispersador de tipo húmedo usado en este caso, se pueden mencionar un nombre de producto "Super Wing Mill DM-200" (fabricado por ESTEC Inc.), un nombre de producto "Clearmix" (fabricado por M Technique), un nombre de producto "Fine Flow Mill", un nombre de producto "Milder", un nombre de producto "Cavitron", un nombre de producto "Sharp Flow Mill" (Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.), un nombre de producto "In-Line Powder Dissolution Device" (fabricado por Noritake Co., Ltd.), un nombre de producto "High Shear Mixer", un nombre de producto "Colloid Mill", un nombre de producto "Cone Mill", mezclador sólido-líquido (fabricado por IKA Japan), un nombre de producto "bottom Vortex Disperser" (fabricado por Unozawa-Gumi Iron Works, Ltd.) y un nombre de producto "Homodisper" (fabricado por Primix Corporation), pero también es posible utilizar otras máquinas de dispersión, por supuesto siempre que se obtengan efectos similares. Entre estos también, puesto que son capaces de hacer la distribución del tamaño de partícula del área de superficie de la carga inorgánica estratificada en la dispersión acuosa obtenida en un intervalo predeterminado de forma sencilla y rápida, es particularmente preferente usar un nombre de producto "Homodisper" (fabricado por Primix Corporation) o un nombre de producto "bottom Vortex Disperser" (fabricado por Unozawa-Gumi Iron Works, Ltd.) u otro dispersador de tipo húmedo con cuchillas a velocidad variable usadas para la dispersión.

En el procedimiento mencionado anteriormente, la dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada contiene, preferentemente, de 1 a 20 partes en peso de poliacrilato de sodio u otro dispersante y de 500 a 5000 partes en peso de agua con respecto a 100 partes en peso de la carga inorgánica estratificada.

- 35 Adicionalmente, cuando se utiliza un dispersador de tipo húmedo con cuchillas de velocidad variable para dispersar la carga orgánica estratificada en la dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada y obtener una dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica estratificada (B), la velocidad es, preferentemente, de 500 a 8000 rpm y el tiempo de tratamiento es, preferentemente, de 15 minutos a 180 minutos.

- 40 Si la velocidad del dispersador de tipo húmedo es demasiado pequeña, el "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada tiende a ser demasiado grande, mientras que si la velocidad del dispersador de tipo húmedo es demasiado grande, el "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada tiende a hacerse demasiado pequeño.

- 45 Adicionalmente, si el tiempo de tratamiento mediante el dispersador de tipo húmedo es demasiado corto, el "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada tiende a ser demasiado grande, mientras que si el tiempo de tratamiento mediante el dispersador de tipo húmedo es demasiado largo, el "a) un tamaño mediano (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" de la carga inorgánica estratificada tiende a hacerse demasiado pequeño.

- 50 Adicionalmente, la temperatura de preparación de la dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada y la temperatura cuando se usa un dispersador de tipo húmedo son, preferentemente, de 5 a 90 °C.

Adicionalmente, la dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada tiene una viscosidad de, preferentemente, 10 a 10.000 mPa.s (cP). Mediante el tratamiento con la gama de condiciones mencionada anteriormente, se obtiene fácilmente una dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica estratificada (B) que tiene una distribución de tamaño de partícula del área de superficie específica predeterminada.

- 55 La proporción del contenido de la carga inorgánica estratificada (B) es de 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A), preferentemente de 3 a 70 partes en peso, más preferentemente de 5 a 40 partes en peso. Si el contenido de la carga inorgánica estratificada (B) es demasiado pequeño, la resistencia a la

penetración de la gasolina y las propiedades físicas normales se deterioran. Por otra parte, si el contenido de la carga inorgánica estratificada (B) es demasiado grande, la elongación del caucho reticulado obtenido tiende a disminuir.

Resina termoplástica

- 5 La composición de caucho nitrilo de la presente invención puede incluir, además del caucho nitrilo (A), otro caucho o resina y otro polímero en un intervalo que no altere los efectos ventajosos de la presente invención, pero es preferente la inclusión adicional de al menos un tipo de resina termoplástica que se selecciona del grupo que comprende una resina de cloruro de vinilo y una resina acrílica. Incluyendo al menos un tipo de resina termoplástica que se selecciona del grupo que comprende una resina de cloruro de vinilo y una resina acrílica, cuando se convierte en un caucho reticulado, puede convertirse en uno en el que la resistencia al ozono se mejora mucho más.

La resina de cloruro de vinilo usada en la presente invención es una en la que el monómero constituyente principal que forma la resina es cloruro de vinilo y el contenido de las unidades monoméricas es, preferentemente, de 50 a 100 % en peso, más preferentemente de 60 a 100 % en peso, particularmente preferentemente de 70 a 100 % en peso.

- 15 Adicionalmente, en la resina acrílica utilizada en la presente invención se encuentra una en la que el monómero constituyente principal que forma la resina es un éster alquílico de ácido (met)acrílico, el contenido de las unidades monoméricas es, preferentemente, de 50 a 100 % en peso, más preferentemente de 60 a 100 % en peso, particularmente preferentemente de 70 a 100 % en peso. Obsérvese que, el éster alquílico de ácido (met)acrílico tiene, preferentemente, un grupo alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 18, particularmente preferentemente de 1 a 10.

- 20 Estas resinas termoplásticas tienen, preferentemente, una forma granular. Su tamaño promedio de partícula en volumen es, preferentemente, de 0,01 μm a 1 mm, más preferentemente de 0,05 a 100 μm , particularmente preferentemente de 0,1 a 10 μm . El tamaño promedio de partícula en volumen se mide mediante un dispositivo de medición del tamaño de partícula de difracción / dispersión láser. Si la resina termoplástica es demasiado pequeña en cuanto al tamaño promedio de partícula en volumen, puede disminuir la resistencia al ozono del caucho reticulado, mientras que, al contrario, si es demasiado grande, puede sufrir una escasa dispersión en el momento del amasado.

Adicionalmente, la resina termoplástica tiene, preferentemente, una T_v (temperatura de transición vítrea medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC)) de 50 a 180 $^{\circ}\text{C}$, particularmente preferentemente de 60 a 150 $^{\circ}\text{C}$.

- 30 La resina de cloruro de vinilo y la resina acrílica no están particularmente limitadas en cuanto al grado de polimerización o al peso molecular, pero con la resina de cloruro de vinilo, el grado de polimerización promedio que se mide mediante el procedimiento de viscosidad en solución prescrito en la norma JIS K 6721 es, preferentemente, de 400 a 3.000, más preferentemente de 600 a 2.000. Con la resina acrílica, el peso molecular promedio en número convertido en poliestireno estándar que se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando tetrahidrofurano como disolvente es, preferentemente, de 10.000 a 7.000.000, más preferentemente de 100.000 a 2.000.000.

Si el grado de polimerización o el peso molecular es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido es susceptible de deteriorarse en cuanto a la resistencia al ozono, mientras que, al contrario, si es demasiado grande, a veces se vuelve inferior en cuanto a la conformabilidad.

- 40 El contenido en el caso de incluir al menos un tipo de resina termoplástica que se selecciona del grupo que consiste en una resina de cloruro de vinilo y una resina acrílica es, preferentemente, de 1 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A), más preferentemente de 10 a 120 partes en peso, adicionalmente preferentemente de 20 a 100 partes en peso, particularmente preferentemente de 40 a 90 partes en peso. Si el contenido de al menos un tipo de resina termoplástica que se selecciona del grupo que consiste en una resina acrílica y una resina de cloruro de vinilo es demasiado pequeño, el efecto de la adición se hace difícil de obtener. Por otra parte, si es demasiado grande, la resistencia al frío es susceptible de deterioro.

Plastificante

- La composición de caucho nitrilo de la presente invención contiene, preferentemente, un plastificante. Si se utiliza como plastificante un plastificante con un valor de SP (parámetro de solubilidad) según el procedimiento HOY de 8,0 a 10,2 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, el caucho reticulado obtenido se hace excelente en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina, la temperatura de fragilización cae y la resistencia al frío también se hace excelente.

- 55 Como ejemplos específicos de tal plastificante (unidades de valor SP: " $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ "), se pueden mencionar, por ejemplo, adipato de dibutoxietilo (valor SP: 8,8), adipato de di(butoxietoxietilo) (valor SP: 9,2), adipato de di(metoxitetraetilenglicol), adipato de di(metoxipentaetilenglicol), adipato de (metoxitetraetilenglicol) (metoxipentaetilenglicol) y otros compuestos éster de ácido adípico y un alcohol que contiene enlaces éter; azelato de dibutoxietilo, azelato de di(butoxietoxietilo) y otros compuestos éster de ácido azelaico y un alcohol que contiene

enlaces éter; sebacato de dibutoxietilo, sebacato de di(butoxietoxietilo) y otros compuestos éster de ácido sebácico y un alcohol que contiene enlaces éter; ftalato de dibutoxietilo, ftalato de di(butoxietoxietilo) y otros compuestos éster de ácido ftálico y un alcohol que contiene enlaces éter; isoftalato de dibutoxietilo, isoftalato de di(butoxietoxietilo) y otros compuestos éster de ácido isoftálico y un alcohol que contiene enlaces éter; adipato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 8,5), adipato de diisodecilo (valor SP: 8,3), adipato de diisononilo, adipato de dibutilo (valor SP: 8,9) y otros ésteres dialquílicos de ácido adípico; azelato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 8,5), azelato de diisooctilo, azelato de di-n-hexilo y otros ésteres dialquílicos de ácido azelaico; sebacato de di-n-butilo (valor SP: 8,7), sebacato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 8,4) y otros ésteres dialquílicos de ácido sebácico; ftalato de dibutilo (valor SP: 9,4), ftalato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 9,0), ftalato de di-n-octilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de diheptilo (valor SP: 9,0), ftalato de diisodecilo (valor SP: 8,5), ftalato de diundecilo (valor SP: 8,5), ftalato de diisononilo (valor SP: 8,9) y otros ésteres dialquílicos de ácido ftálico; ftalato de dicitlohexilo y otros ésteres dicitloalquílicos de ácido ftálico; ftalato de difenilo, ftalato de butilbencilo (valor SP: 10,2), y otros ésteres arílicos de ácido ftálico; isoftalato de di-(2-etilhexilo), isoftalato de diisooctilo y otros ésteres dialquílicos de ácido isoftálico; tetrahidroftalato de di-(2-etilhexilo), tetrahidroftalato de di-n-octilo, tetrahidroftalato de diisodecilo y otros ésteres dialquílicos de ácido tetrahidroftálico; trimelitato de tri-(2-etilhexilo) (valor SP: 8,9), trimelitato de tri-n-octilo (valor SP: 8,9), trimelitato de triisodecilo (valor SP: 8,4), trimelitato de triisooctilo, trimelitato de tri-n-hexilo, trimelitato de triisononilo (valor SP: 8,8), trimelitato de triisodecilo (valor SP: 8,8), y otros derivados de ácido trimelítico; aceite de soja epoxilado (valor SP: 9,0), aceite de linaza epoxilado (valor SP: 9,3), y otros plastificantes basados en epoxi; difosfato de tricresilo (valor SP: 9,7), y otros plastificantes basados en éster de ácido fosfórico. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

Entre estos también, puesto que el producto reticulado obtenido puede hacerse excelente en lo que respecta a la resistencia a la permeación de gasolina y la resistencia al frío, son preferentes los compuestos éster de ácidos dibásicos, tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido ftálico, y alcoholes que contienen enlaces éter, los compuestos éster de ácido adípico y los alcoholes que contienen enlaces éter son más preferentes y, particularmente preferente es el adipato de di(butoxietoxietilo).

La proporción del contenido del plastificante en la composición de caucho nitrilo de la presente invención es, preferentemente, de 0,1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A), más preferentemente de 5 a 150 partes en peso, particularmente preferentemente de 10 a 60 partes en peso. Si el contenido del plastificante está en el intervalo mencionado anteriormente, es posible evitar el sangrado y los efectos ventajosos de la presente invención resultan aún más notables.

La composición de caucho nitrilo de la presente invención puede, de acuerdo con la necesidad, también haberse mezclado con agentes de combinación se usan para caucho general, tal como un retardante de la reticulación, agente de refuerzo, carga distinta de la carga inorgánica estratificada (B), agente antienviejecimiento, agente de deslizamiento, agente adhesivo, lubricante, auxiliar del procesamiento, retardantes de llama, agente antifúngico, agente antiestático, agente colorante y otros aditivos.

Como agente antienviejecimiento, se puede usar un agente antienviejecimiento basado en fenol, basado en amina, basado en bencimidazol, basado en ácido fosfórico u otro agente antienviejecimiento. En los basados en fenol, se puede mencionar 2,2'-metileno bis(4-metil-6-t-butilfenol), en los basados en fenol, se pueden mencionar 4,4'-bis(α, α-dimetilbencil)difenilamina y N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, en los basados en bencimidazol, se puede mencionar 2-mercaptobencimidazol. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como dos tipos o más combinados.

Como carga distinta de la carga inorgánica estratificada (B), por ejemplo, se pueden mencionar negro de carbono o sílice, carbonato cálcico, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de calcio, óxido de magnesio, (met)acrilato de cinc, (met)acrilato de magnesio y otras sales metálicas de ácido carboxílico insaturado basado en α,β-etileno. Estas cargas pueden tratarse mediante tratamiento de acoplamiento mediante un agente de acoplamiento de silano o un agente de acoplamiento de titanio o pueden tratarse mediante modificación de superficie mediante un ácido graso superior o su sal metálica, éster, amida u otro derivado de ácido graso superior o tensioactivo.

Adicionalmente, la composición de caucho nitrilo de la presente invención puede contener un caucho distinto del caucho nitrilo (A) en un intervalo que no perjudique los efectos ventajosos de la presente invención. El caucho distinto del caucho nitrilo (A) no está particularmente limitado, pero se pueden mencionar un caucho acrílico, caucho de copolímero de etileno-ácido acrílico, caucho fluorado, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero terciario de etileno-propileno-dieno, caucho de epiclorhidrina, caucho de uretano, caucho de cloropreno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno clorosulfonatado, caucho natural o caucho de poliisopreno. Obsérvese que, la cantidad cuando se mezcla un caucho distinto del caucho nitrilo (A) es, preferentemente, 100 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A), más preferentemente 50 partes en peso o menos, adicionalmente preferentemente 30 partes en peso o menos, particularmente preferentemente 10 partes en peso o menos, siempre que no altere la excelente resistencia al aceite y las propiedades físicas normales del caucho nitrilo (A).

60

Procedimiento de producción de la composición de caucho nitrilo

El procedimiento de producción de la composición de caucho nitrilo de la presente invención no está particularmente limitado, pero es preferente mezclar un látex de caucho nitrilo (A) que contiene 20 a 80 % en peso de unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturadas, de 20 a 80 % en peso de unidades monoméricas de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas y de 0 a 30 % en peso de unidades monoméricas catiónicas y una dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica estratificada (B) con una distribución del tamaño de partícula del área de superficie en la que a) una mediana del tamaño (d50) de la distribución acumulada del área de superficie es de 0,20 μm a 6,0 μm y b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie es 1,1 μm o más en una proporción en peso que da una proporción de la carga inorgánica estratificada (B) con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A) de 1 a 100 partes en peso, después hacer que la mezcla obtenida se coagule para hacer que forme grumos, después secar la misma.

Como el látex del caucho nitrilo (A), se puede usar uno que se obtiene mediante la polimerización en emulsión mencionada anteriormente.

Adicionalmente, como dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica estratificada (B), es suficiente usar una dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica (B) que se obtiene como se ha explicado anteriormente produciendo una dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada, y, a continuación, tratarlo utilizando un dispersador de tipo húmedo.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el látex del caucho nitrilo (A) mencionado anteriormente y la dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica estratificada (B) se mezclan mediante una proporción en peso que da una proporción de las cargas inorgánicas estratificadas (B) con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A) de 1 a 100 partes en peso para obtener una composición de látex. Esta composición de látex se pone en contacto con una solución coagulante que contiene un coagulante para hacerla coagular y producir grumos. Estos se filtran, se lavan, después se secan para obtener la composición de caucho nitrilo de la presente invención que contiene el caucho nitrilo (A) y la carga inorgánica estratificada (B). Si se adopta este procedimiento, el caucho nitrilo (A) y la carga inorgánica estratificada (B) se mezclan uniformemente en términos de microestructura y fácilmente se obtiene caucho reticulado con una resistencia a la penetración de gasolina excelente y propiedades físicas normales.

Obsérvese que, la dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada tiene que hacerse de modo que tenga una distribución de tamaño de partícula del área de superficie predeterminada (es decir, que sea una dispersión acuosa (C) de la carga inorgánica estratificada (B)) antes de mezclar con el látex del caucho nitrilo (A). Si mezclando el látex del caucho nitrilo (A) y la dispersión primaria (X) de la carga inorgánica estratificada e intentando hacer que la carga inorgánica que está contenida en dicha mezcla tenga una distribución del tamaño de partícula del área de superficie predeterminada usando un dispersador de tipo húmedo, se formará un coágulo en el látex del caucho nitrilo (A) o el caucho reticulado obtenido tendrá menor elongación y se deteriorará su resistencia al frío.

Si la composición de caucho nitrilo contiene un plastificante, es suficiente añadir y mezclar un plastificante como una emulsión acuosa a la composición de látex. Si se adopta este procedimiento, el caucho nitrilo (A), la carga inorgánica estratificada (B) y el plastificante se mezclan uniformemente en microestructura, el sangrado del plastificante se hace difícil de producir y el caucho reticulado que es excelente en cuanto resistencia al frío también se obtiene fácilmente.

El procedimiento de preparación de la emulsión acuosa del plastificante no está particularmente limitado, pero es preferente agitar fuertemente un medio acuoso que contiene un tensioactivo en la cantidad de 0,5 a 10 % en peso del plastificante mientras se añade el plastificante. Como tensioactivo se pueden mencionar rosinato de potasio, laurosulfato de sodio, oleato de potasio, dodecibenceno sulfonato sódico y otros tensioactivos aniónicos; éter de polioxietilentalquilo, éster de polioxietilentalquilo, éster alquílico de polioxietilensorbitán y otros tensioactivos no iónicos; cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio y otros tensioactivos catiónicos. Obsérvese que, la concentración de plastificante en la emulsión acuosa es, preferentemente, de 5 a 70 % en peso.

El procedimiento de coagulación de la composición de látex no está particularmente limitado. Se aplica coagulación por precipitación salina u otro procedimiento conocido. Entre estos, es preferente añadir la composición de látex a una solución acuosa que contiene un coagulante a fin de provocar la precipitación salina. Como coagulante, se pueden mencionar cloruro de calcio, cloruro de sodio, hidróxido de calcio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio etc. La cantidad del coagulante usado es, preferentemente, de 0,5 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A), particularmente preferentemente de 0,5 a 20 partes en peso.

En el presente documento, si el caucho nitrilo (A) contiene unidades monoméricas catiónicas, en la precipitación salina de la composición de látex, es preferente añadir una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido para controlar el pH de la solución acuosa coagulante al punto isoeléctrico de la composición de látex del caucho nitrilo (A) o menos. Mediante el control del pH de la solución acuosa coagulante, se eleva el potencial zeta de los grupos funcionales de las unidades monoméricas catiónicas que están contenidas en el caucho nitrilo (A) y, debido a esto, la dispersabilidad de la carga inorgánica estratificada (B) se mejora y se puede incrementar el tamaño de partícula de los grumos que se obtienen mediante coagulación.

El tamaño de partícula de los grumos tiene un gran efecto sobre el grado de deshidratación en el tamiz vibratorio y

exprimidor después de los procedimientos de coagulación y lavado, la velocidad de recuperación de los grumos y la sequedad en el procedimiento de secado, de manera que los grumos tengan un tamaño promedio de partícula de, preferentemente, 0,5 a 40 mm. Los procedimientos de lavado, deshidratación y secado de los grumos son similares a los procedimientos de lavado y deshidratación y al procedimiento de secado en la producción de caucho general.

5 Como procedimientos de lavado y deshidratación se puede usar un filtro de tipo malla o un separador centrífugo para separar los grumos obtenidos mediante coagulación y agua, después, los grumos pueden lavarse y deshidratarse mediante un exprimidor. A continuación, se puede usar un secador de banda, un secador vertical de circulación de aire, un extrusor de un tornillo o un extrusor de doble tornillo que se usan generalmente para la producción de caucho para secar los grumos hasta un contenido de agua deseado y obtener de este modo la
10 composición de caucho nitrilo de la presente invención. Adicionalmente, en el extrusor de doble tornillo, la coagulación y el secado pueden realizarse simultáneamente.

15 Cuando se hace que la composición de caucho nitrilo de la presente invención incluya al menos un tipo de resina termoplástica que se selecciona del grupo que consiste en una resina de cloruro de vinilo y una resina acrílica, una resina de cloruro de vinilo en estado látex o una resina acrílica que se produce mediante el procedimiento de polimerización en emulsión conocido convencionalmente puede mezclarse (mezcla de látex) con la composición de látex que incluye la carga inorgánica estratificada (B) que se preparó como se ha explicado anteriormente.

20 Adicionalmente, la composición de caucho que se obtiene haciendo que la composición de látex (que puede contener el plastificante, resina de cloruro de vinilo, resina acrílica, etc.) coagule para hacer que forme grumos y secar la misma puede, de acuerdo con la necesidad, tener un agente antienviejamiento, un agente de refuerzo u otro ingrediente añadido a la misma y amasado con la misma mediante un rodillo o mezclador Banbury u otro amasador para preparar la composición de caucho nitrilo de la presente invención.

25 Obsérvese que, como procedimiento de preparación de la composición de caucho nitrilo de la presente invención, además del procedimiento mencionado anteriormente, por ejemplo, también es posible introducir en el látex del caucho nitrilo (A) la carga inorgánica estratificada (B) y la cantidad total o parte de todos de uno o más de plastificante, resina de cloruro de vinilo, resina acrílica, y otros ingredientes que se añaden de acuerdo con la necesidad, coagular y secar la mezcla, después amasar en la carga distinta de la carga inorgánica estratificada (B), agente antienviejamiento, agente de refuerzo y otros ingredientes que se añaden de acuerdo con la necesidad junto con los restos de los ingredientes mencionados anteriormente mediante un rodillo o mezclador Banbury u otro amasador.

30 Composición de caucho nitrilo reticulable

La composición de caucho nitrilo reticulable de la presente invención incluye la composición de caucho nitrilo de la presente invención y un agente de reticulación. Como agente de reticulación se puede mencionar un agente de reticulación basado en azufre y un agente de reticulación de peróxido orgánico. Estos pueden usarse como tipos
35 individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados, pero es preferente un agente de reticulación basado en azufre.

40 Como agente de reticulación basado en azufre se pueden mencionar azufre en polvo, flores de azufre, azufre precipitado, azufre de superficie tratada, azufre insoluble y otro azufre; cloruro de azufre, dicloruro de azufre, disulfuro de morfolina, disulfuro de alquilfenol, disulfuro de dibenzotiazilo, N,N'-ditio-bis(hexahidro-2H-azepin-2), polisulfuro que contiene fósforo, polisulfuro de alto peso molecular y otros compuestos que contienen azufre; disulfuro de tetrametiluram, dimetilditiocarbamato de selenio, 2-(4'-morfolinoditio)benzotiazol y otros compuestos donantes de azufre. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

45 Como agente de reticulación de peróxido orgánico se pueden mencionar peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilcumilo, hidroperóxido de p-mentano, di-t-butilperóxido, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3-trimetilciclohexano, valerato de 4,4-bis-(t-butil-peroxi)-n-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexin-3, 1,1-di-t-butilperoxi-3,5,5-trimetilciclohexano, peróxido de p-clorobenzoílo, carbonato de t-butilperoxiisopropilo y t-butilperoxibenzoato. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad de tipos combinados.

50 El contenido del agente de reticulación en la composición de caucho nitrilo reticulable que se forma usando la composición de caucho nitrilo de la presente invención no está particularmente limitado, sino que es, preferentemente, de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A), más preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso.

55 Cuando se usa el agente de reticulación basado en azufre se pueden usar de forma conjunta blanco de cinc, ácido esteárico y otro auxiliar de reticulación; aceleradores de la reticulación basados en guanidina, basados en aldehído-amina, basados en aldehído-amoníaco, basados en tiazol, basados en sulfenamida, basados en tiourea y otros. Las cantidades de uso de estos auxiliares de la reticulación y aceleradores de reticulación no están particularmente limitadas, pero son, preferentemente, de 0,1 a 10 partes en peso en el intervalo con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A).

Cuando se usa el agente de reticulación de peróxido orgánico, como auxiliar de la reticulación se pueden usar de

forma conjunta trimetacrilato de trimetilolpropano, divinilbenceno, dimetacrilato de etileno, isocianulato de trialilo y otros monómeros polifuncionales. La cantidad de uso de estos auxiliares de la reticulación no están particularmente limitada, pero está, preferentemente, en el intervalo 0,5 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A).

- 5 Adicionalmente, la composición de caucho nitrilo reticulable que se forma usando la composición de caucho nitrilo de la presente invención también puede haber mezclado en ella, de acuerdo con la necesidad, un agente de mezclado que se usa para el caucho general, por ejemplo, un retardante de la reticulación, agente de refuerzo, una carga distinta de la carga inorgánica estratificada (B), agente antienviejimiento, agente de deslizamiento, agente adhesivo, lubricante, auxiliar del procesamiento, retardantes de llama, agente antifúngico, agente antiestático, agente colorante, agente de acoplamiento y otros aditivos. Obsérvese que, los ejemplos específicos del agente antienviejimiento y la carga distinta de la carga inorgánica estratificada (B) son similares a los explicados anteriormente.

- 15 El procedimiento de preparación de la composición de caucho nitrilo reticulable de la presente invención no está particularmente limitado, pero es suficiente añadir el agente de reticulación, el auxiliar de reticulación y los otros agentes de composición a la composición de caucho nitrilo que se obtiene mediante el procedimiento mencionado anteriormente y amasarlo mediante un rodillo o mezclador Banbury u otro amasador.

- 20 Obsérvese que, en este caso, el orden de mezclado no está particularmente limitado, pero es suficiente para mezclar completamente los ingredientes que son resistentes a la reacción y la descomposición con calor, luego mezclar los ingredientes que se descomponen fácilmente con calor (agente de reticulación, acelerador de la reticulación, etc.) a una temperatura a la cual no se produce la descomposición y en poco tiempo.

La composición de caucho nitrilo reticulable de la presente invención tiene una viscosidad de Mooney (a continuación, a veces denominada "viscosidad de Mooney del compuesto") (ML_{1+4} , 100°C) de, preferentemente, 5 a 300, más preferentemente de 10 a 250.

Caucho reticulado

- 25 El caucho reticulado de la presente invención se obtiene mediante reticulación de la composición de caucho nitrilo reticulable mencionada anteriormente.

- 30 Cuando se reticula la composición de caucho nitrilo reticulable, se utiliza una máquina conformadora correspondiente a la forma del artículo conformado (caucho reticulado) producido, por ejemplo, extrusor, máquina de moldeo por inyección, compresor o rodillos para conformar la composición, a continuación se hace que una reacción de reticulación fije la forma del producto reticulado. Cuando se realiza la reticulación, es posible reticular la composición después de la conformación preliminar o reticularla simultáneamente con la conformación. La temperatura de conformación es usualmente de 10 a 200 °C, preferentemente de 25 a 120 °C. La temperatura de reticulación es usualmente de 100 a 200 °C, preferentemente de 130 a 190 °C, mientras que normalmente, el tiempo de reticulación es de 1 minuto a 24 horas, preferentemente 2 minutos a 1 hora.

- 35 Dependiendo de la forma o el tamaño del caucho reticulado, a veces no está suficientemente reticulado a la parte interior, incluso si la superficie está reticulada, de modo que puede calentarse adicionalmente para reticulación secundaria.

- 40 El caucho reticulado obtenido de este modo de la presente invención es un producto reticulado de caucho de nitrilo excelente en términos de resistencia a la permeación de gasolina y de resistencia al frío, además de las propiedades inherentes del caucho nitrilo con resistencia al aceite excelente.

Como resultado, la composición del caucho de nitrilo, la composición de caucho nitrilo reticulable y sus productos reticulados de la presente invención son adecuados para su uso en numerosos campos, tales como mangueras de combustible o juntas de combustible y, adicionalmente, pueden presentar el efecto de ser capaz de reducir la carga sobre el medio ambiente al reducir la cantidad de evaporación de gasolina y otros combustibles a la atmósfera.

- 45 El caucho reticulado de la presente invención se utiliza adecuadamente como manguera de combustible haciendo una manguera que está compuesta por una o más capas de las cuales al menos una capa está compuesta por el caucho reticulado de la presente invención. En el caso de un laminado de dos o más capas, la capa que está compuesta por el caucho reticulado de la presente invención se puede usar tanto para la capa interior, como para la capa intermedia y para la capa exterior. Como las otras capas del laminado, se pueden mencionar el caucho nitrilo con un contenido de unidades monoméricas de nitrilo α , β -etilénicamente insaturado de, preferentemente, 5 a 35 % en peso, más preferentemente de 18 a 30 % en peso y también caucho que contiene ese caucho nitrilo y una resina de cloruro de vinilo o resina acrílica o un caucho de flúor, caucho de cloropreno, caucho de hidrina, caucho de polietileno clorosulfonato, caucho acrílico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-propileno, copolímero terciario de etileno-propileno-dieno, caucho de butilo, caucho de isopreno, caucho natural, copolímero de estireno-butadieno, resina de flúor, resina de poliamida, alcohol polivinílico, resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo, resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico, naftalato de polibutileno, sulfuro de polifenileno, resina de poliolefina o resina de poliéster. Estos pueden usarse como tipos individuales solos o como una pluralidad

de tipos combinados.

Adicionalmente, de acuerdo con la necesidad, para unir una capa que está compuesta por el caucho reticulado de la presente invención y otra capa, es posible incluir benzotriazolato de tetrabutilfosfonio, benzotriazolato de tetraoctilfosfonio, benzotriazolato de metiltriocilfosfonio, toliltriazolato de tetrabutilfosfonio, toliltriazolato de tetraoctilfosfonio y otras sales de fosfonio, sal de 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undeceno-7 (sal de DBU) o sal de 1,5-diazabicyclo (4.3.0) -noneno-5 (sal DBN) en una o ambas capas que están compuestas por el caucho reticulado de la presente invención y otra capa.

El procedimiento de producción de una manguera que incluye el caucho reticulado de la presente invención que tiene la configuración mencionada anteriormente no está particularmente limitado, pero es posible usar una extrusora para formar una forma tubular y luego reticular de manera que se produzca una manguera. La composición de caucho nitrilo reticulable que se forma usando la composición de caucho nitrilo de la presente invención tiene la propiedad de resistencia a las grietas del mandril, por lo que puede usar un mandril para la producción. Es decir, al hacer una manguera una sola capa que está compuesta solamente por el caucho nitrilo reticulado de la presente invención, en primer lugar, la composición de caucho nitrilo reticulable que se forma usando la composición de caucho nitrilo de la presente invención está conformada en un tubo, se inserta un mandril en el artículo conformado tubular obtenido para fijar la forma, y la composición de caucho nitrilo reticulable está reticulada.

El caucho reticulado de la presente invención es adecuado para embalajes, juntas, juntas tóricas, juntas herméticas al aceite y otros miembros de sellado; mangueras de aceite, mangueras de combustible, mangueras de admisión, mangueras de gas, mangueras de frenos, mangueras de refrigerantes y otras mangueras; diafragmas; vejigas acumuladoras; botas; y se utiliza de forma particularmente adecuada para mangueras. Como el gas que es transportado por las mangueras de gas mencionadas anteriormente pueden mencionarse aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, propano, dimetiléter, LPG y vapor de agua.

Ejemplos

A continuación se darán ejemplos y ejemplos comparativos para explicar específicamente la presente invención, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos. A continuación, a menos que se indique lo contrario, "partes" están basadas en el peso. Las pruebas y procedimientos de evaluación de las propiedades físicas y características son los siguientes.

(1) Viscosidad de Mooney

La viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney de polímero) (ML₁₊₄, 100 °C) del caucho nitrilo (A) se midió de acuerdo con la norma JIS K 6300.

(2) Propiedades físicas normales (resistencia a la tracción y alargamiento)

La composición de caucho nitrilo reticulable se colocó en un molde vertical de 15 cm, horizontal de 15 cm, de profundidad 0,2 cm y la prensa se formó presionando 10 MPa a 160 °C durante 20 minutos para obtener caucho reticulado en forma de lámina. El caucho reticulado en forma de lámina obtenido se perforó hasta una forma de mancuerna JIS n.º 3 para preparar una pieza de ensayo. La resistencia a la tracción y el alargamiento del producto reticulado se midieron usando estas piezas de ensayo de acuerdo con la norma JIS K 6251.

(3) Resistencia a la permeación de la gasolina

Para medir la cantidad de permeación de gasolina por el procedimiento de copa de aluminio se utilizó un aceite de combustible de ensayo CE-20 (proporción en volumen: isoctano / tolueno / etanol = 40/40/20). Es decir, se llenó una copa de aluminio de 100 ml de volumen (parte de abertura con forma circular de un diámetro de 57 mm) con 50 ml de aceite de combustible de ensayo CE-20. Esta se cubrió con un caucho reticulado en forma de lámina que se cortó en forma de un disco de 61 mm de diámetro, con un espesor de 2 mm y se obtuvo de la misma manera que las "Propiedades físicas normales" (2) mencionadas anteriormente. El caucho reticulado en forma de lámina obtenido se colocó sobre la misma para tapanla después se usaron elementos de fijación para ajustar el área por la cual el caucho reticulado en forma de lámina separaba el interior y el exterior de la copa de aluminio a 25,50 cm². Se dejó reposar la copa de aluminio en un tanque de temperatura constante a 23 °C y se midió el peso cada 24 horas, con lo que se midió la cantidad de permeación del aceite de combustible de ensayo cada 24 horas. El coeficiente de permeación de la gasolina (unidades: g/m²día) se halló a partir del valor máximo. Cuanto menor es el coeficiente de permeación de la gasolina, mejor será la resistencia a la permeación de la gasolina.

(4) Temperatura de fragilización

Se utilizó un caucho reticulado con forma de lámina obtenido de la misma manera que las "Propiedades Físicas Normales" (2) mencionadas anteriormente para medir la temperatura de fragilización (°C) de acuerdo con la norma JIS K 6261.

(5) Distribución del tamaño de partícula del área de superficie y tamaño de partícula promedio en volumen de la

carga inorgánica estratificada

La carga inorgánica estratificada se midió para determinar la distribución del tamaño de partícula del área de superficie y el tamaño de partícula promedio en volumen usando un dispositivo de medición del tamaño de partícula de difracción/dispersión láser (fabricado por Beckman Coulter, nombre del producto "LS230"), usando agua pura para preparar una suspensión de la carga inorgánica estratificada de una turbidez del 10 % y usando un índice de refracción de medición de 1,33.

Ejemplo de producción 1

(Producción de látex de caucho nitrilo (a1))

En un vaso de reacción se cargaron 240 partes de agua, 75,7 partes de acrilonitrilo, 2,2 partes de 2-vinilpiridina y 2,5 partes de dodecilsulfonato de sodio (agente de emulsión) y se ajustó la temperatura a 5 °C. A continuación, se redujo la presión de la fase gaseosa para desgasificar suficientemente el sistema, después, se añadieron 22 partes de 1,3-butadieno, 0,06 partes de un iniciador de la polimerización comprendido por hidroperóxido de p-metano, 0,02 partes de tetraacetato de etilendiamina, 0,006 partes de sulfato ferroso (7-hidrato) y 0,06 partes de formaldehído sódico y un agente de transferencia compuesto por 1 parte de t-dodecilmercaptano, para iniciar la primera etapa de la reacción de la polimerización en emulsión. Una vez iniciada la reacción, cuando la velocidad de conversión del polímero con respecto a los monómeros cargados alcanzó el 40 % en peso y el 60 % en peso, el vaso de reacción se cargó adicionalmente con 1,3-butadieno en, respectivamente, 12 partes y 12 partes para realizar la segunda etapa y la tercera etapa de la reacción de polimerización. Después de ello, cuando la velocidad de conversión del polímero con respecto a todos los monómeros cargados alcanzó el 75 % en peso, se añadieron 0,3 partes de sulfato de hidroxilamina y 0,2 partes de hidróxido de potasio, para detener la reacción de polimerización. Una vez detenida la reacción, el contenido del vaso de reacción se calentó a 70 °C y los monómeros si reaccionar se recuperaron mediante destilación al vapor al vacío para obtener un látex de caucho nitrilo (a1) (contenido sólido del 24 % en peso).

Se obtuvieron muestras del látex mencionado anteriormente, se coaguló con una cantidad grande de metanol, después se filtró y se secó para obtener el caucho nitrilo (a1). Las proporciones del contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho nitrilo obtenido (a1) se midieron mediante RMN de ¹H usando un dispositivo de FT-NMR (nombre del producto "JNM-ECA400WB") fabricado por JEOL Ltd., de modo que las proporciones fueron 50 % en peso de unidades de acrilonitrilo, 48 % en peso unidades de 1,3-butadieno, 2 % unidades de 2-vinilpiridina. Adicionalmente, el caucho nitrilo (a1) tenía una viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney del polímero) de 73.

Ejemplo de producción 2

(Producción de látex de caucho nitrilo hidrogenado (a2))

Usando un látex del caucho de copolímero de nitrilo (a1) que se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1 y añadiendo al reactor un catalizador de paladio (solución de mezcla de solución de acetato acetona de paladio al 1% en peso y un peso igual de agua intercambiada con iones), con el fin de dar un contenido de 1000 ppm de paladio al peso de caucho seco que está contenido en el látex, se realizó una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas para obtener un látex hidrogenado de caucho nitrilo (a2).

Las proporciones del contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho nitrilo hidrogenado (a2) se midieron del mismo modo que el ejemplo de producción 1, de modo que las proporciones fueron 50 % en peso de unidades de acrilonitrilo, total de unidades de 1,3-butadieno y 48 % en peso de unidades de butadieno saturado y 2 % en peso de unidades monoméricas de 2-vinilpiridina. Adicionalmente, el caucho nitrilo hidrogenado (a2) tenía una viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney del polímero) de 155 y un índice de yodo (medido conforme a la norma JIS K 6235) de 23.

Ejemplo de producción 3

(Producción de látex de resina de cloruro de vinilo)

En un recipiente de reacción resistente a la presión se cargaron 120 partes de agua, 0,8 partes de laurilsulfato sódico y 0,06 partes de persulfato potásico. La mezcla se desgasificó a presión reducida dos veces repetidamente, después se cargaron 100 partes de cloruro de vinilo. La mezcla se agitó con calentamiento y la emulsión se polimerizó a 47 °C. Una vez que la velocidad de conversión del polímero alcanzó el 90 %, la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente y se retiraron los monómeros sin reaccionar. La concentración del látex de resina de cloruro de vinilo obtenida fue del 41 % en peso. El tamaño de partícula promedio de la resina de cloruro de vinilo mediante el procedimiento de turbidez por sedimentación centrífuga fue de 0,3 µm, el grado de polimerización promedio que se midió conforme a la norma JIS K 6721 fue 1.300 y la temperatura de transición vítrea fue de 80 °C.

Ejemplo de producción 4

(Producción de látex de resina acrílica)

A un reactor con un termómetro y un agitador se añadieron 150 partes de agua de intercambio iónico, 2 partes de octilsulfato de sodio, 0,3 partes de persulfato de amonio (iniciador de la polimerización), 80 partes de metacrilato de metilo, 20 partes de acrilonitrilo y 0,05 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). La mezcla se agitó mientras se iniciaba la polimerización en emulsión a una temperatura de 80 °C. Después de 5 horas, la reacción se detuvo para obtener un látex. El látex de resina acrílica obtenido tenía una concentración del 39 % en peso y un porcentaje de conversión del polímero del 98 % en peso. La resina acrílica tenía un tamaño de partícula promedio de 0,2 µm, un peso molecular promedio en número de 600.000 y una temperatura de transición vítrea de 103 °C.

Ejemplo 1

(Preparación de dispersión acuosa de carga inorgánica estratificada)

Se añadieron 100 partes de una carga inorgánica estratificada comprendida por montmorillonita refinada (nombre del producto: "Bengel HVP", fabricada por Houjun Co., Ltd., relación de aspecto 285, tamaño de partícula primaria promedio de 0,1 a 2 µm) a 1898 partes de agua destilada en presencia de 2 partes de poliácido sulfónico. Usando el nombre del producto "Homodisper" (fabricado por Primix Corporation), la mezcla se agitó a 7.000 rpm y 30 °C durante 30 minutos para obtener una dispersión acuosa (b1) de la carga inorgánica estratificada. La distribución del tamaño de partícula del área de superficie y el tamaño de partícula promedio en volumen de la carga inorgánica estratificada en la dispersión acuosa (b1) fueron como se describe en la tabla 1.

(Preparación de la composición de caucho nitrilo)

El látex del caucho nitrilo (a1) que se obtuvo en el ejemplo de producción 1 se agitó en el vaso al tiempo que se añadía la dispersión acuosa (b1) de la carga inorgánica estratificada que se ha preparado anteriormente para dispersar la carga inorgánica estratificada. Obsérvese que, la dispersión acuosa (b1) de la carga inorgánica estratificada se añadió para dar 20 partes de carga inorgánica estratificada con respecto a 100 partes del contenido de sólidos (cantidad de caucho nitrilo) del látex del caucho nitrilo (a1) y obtener una concentración de la composición de látex de caucho nitrilo (ab1) de un contenido de sólidos (caucho nitrilo y carga inorgánica estratificada) del 15 % en peso.

Por otra parte, se preparó un plastificante compuesto por adipato de di(butoxi-etoxi-etilo) (nombre del producto "ADK Cizer RS-107", fabricado por ADEKA) en una emulsión acuosa al 50 % en peso usando un tensioactivo compuesto por oleato potásico en una cantidad de 2 % en peso del plastificante y mezclando con agitación energética.

La composición de látex de caucho nitrilo mencionada anteriormente (ab1), se añadieron 20 partes de una solución acuosa de adipato de di(butoxi-etoxi-etilo) que se preparó como se ha explicado anteriormente (cantidad de plastificante 10 partes) con respecto a 100 partes del caucho nitrilo (a1) y se mezclaron y dispersaron para obtener una composición de látex de caucho nitrilo (abc1).

La composición de látex de caucho nitrilo (abc1) se vertió en una solución acuosa que contenía una cantidad de cloruro de calcio (coagulante) que da 4 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (a1) en la composición de látex (abc1) con agitación, al tiempo que se ajustó el pH añadiendo adecuadamente ácido sulfúrico diluido al 10 %, para producir la coagulación y, de este modo, dar lugar a la formación de grumos compuestos por una mezcla del caucho nitrilo (a1), carga inorgánica estratificada y plastificante.

Adicionalmente, los grumos obtenidos se separaron mediante filtración, se aclararon, después se secaron a 60 °C a presión reducida, para obtener una composición de caucho nitrilo.

(Preparación de una composición de caucho nitrilo reticulable y caucho nitrilo reticulado) A continuación se usó un mezclador Banbury para añadir y mezclar en 100 partes de caucho nitrilo (a1) en la composición del caucho nitrilo, 10 partes de negro de carbono MT nombre del producto "Thermax Medium Thermal Carbon Black N990", un auxiliar de la reticulación compuesto por 5 partes de blanco de cinc, 1 parte de ácido esteárico y 20 partes de adipato de di(butoxi-etoxi-etilo) (nombre del producto "ADK Cizer RS- 107", fabricado por ADEKA, plastificante) a 50 °C. Adicionalmente, esta mezcla se transfirió a un rodillo en el que se añadieron un agente de reticulación compuesto de 0,5 partes de azufre n.º 325, 1,5 partes de disulfuro de tetrametiluram (nombre del producto "Noccelar TT", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, acelerador de la reticulación) y 1,5 partes de N-ciclohexil-2-bentotiazolilsulfamida (nombre del producto "Noccelar CZ", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, acelerador de la reticulación) y la mezcla se amasó a 50 °C para preparar una composición de caucho nitrilo reticulable.

El caucho reticulado que se obtuvo mediante reticulación de la composición de caucho nitrilo reticulable obtenido se evaluó para determinar las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción y elongación), resistencia a la permeación de gasolina y temperatura de fragilización. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

- 5 Al preparar una composición de caucho nitrilo, excepto por la adición del látex de resina de cloruro de vinilo que se obtuvo en el ejemplo de producción 3 a la composición de látex (abc1) del caucho nitrilo en una proporción en peso, dando una cantidad de resina de cloruro de vinilo de 66 partes con respecto a 100 partes del caucho nitrilo (a1) y, adicionalmente, al preparar la composición de caucho nitrilo reticulable, la adición de 40 partes de adipato de di(butoxiatoxietilo) (nombre del producto "ADK Cizer RS-107", fabricado por ADEKA, plastificante) siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 1 para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

- 10 Al preparar la dispersión acuosa de la carga inorgánica estratificada, excepto por el uso de un nombre del producto "Homodisper" (fabricado por Primix Corporation) y agitación a 30 °C y 600 rpm durante 30 minutos, se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

- 15 Al preparar la dispersión acuosa de la carga inorgánica estratificada, excepto por el uso de un nombre del producto "Bottom Vortex Disperser" (fabricado por Unozawa-Gumi Iron Works, Ltd.) y agitación a 30 °C y 3.600 rpm durante 1 hora, se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

- 20 Al preparar una composición de caucho nitrilo, excepto por la adición de, en lugar del látex de resina de cloruro de vinilo obtenido en el ejemplo de producción 3, el látex de resina acrílica obtenido en el ejemplo de producción 4 en una proporción en peso que da una cantidad de resina acrílica de 66 partes con respecto a 100 partes del caucho nitrilo (a1), se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 4 para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Excepto por el uso del látex del caucho nitrilo hidrogenado (a2) obtenido en el ejemplo de producción 2 en lugar del látex del caucho nitrilo (a1), se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

- 30 Al preparar la dispersión acuosa de la carga inorgánica estratificada, excepto por el uso de un nombre del producto "Homodisper" (fabricado por Primix Corporation) y agitación a 30 °C y 400 rpm durante 10 minutos, se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

- 35 Al preparar la dispersión acuosa de la carga inorgánica estratificada, excepto por el uso del nombre de producto "Nanomizer" (fabricado por Yoshida Kikai Co., Ltd., que no realiza la dispersión agitando las cuchillas sino por impacto) en lugar del nombre del producto "Homodisperser" (fabricado por Primix Corporation) y el paso de los materiales a través de un generador de tipo impacto a 150 MPa una vez, se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Al preparar la dispersión acuosa de la carga inorgánica estratificada, excepto por el uso de un nombre del producto "Homodisper" (fabricado por Primix Corporation) y agitación a 30 °C y 400 rpm durante 10 minutos, se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 6, para preparar cada composición y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

- 45 Tabla 1

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
Carga inorgánica estratificada							
Mediana del tamaño (d50) (μm)	0,23	0,23	4,0	0,24	0,24	6,2	0,18
d90-d10 (μm)	1,56	1,56	24,7	1,15	1,15	30,4	1,01
Tamaño de partícula promedio en volumen (μm)	1,43	1,43	25,5	0,98	0,98	40,8	0,71
Caucho de nitrilo	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
Unidades de acrilonitrilo (% en peso)	50	50	50	50	50	50	50
Unidades de butadieno (% en peso)	48	48	48	48	48	48	48
Unidades de 2-vinilpiridina (% en peso)	2	2	2	2	2	2	2
Composición de caucho nitrilo							
Caucho nitrilo (partes)	100	100	100	100	100	100	100
Montmorillonita (partes)	20	20	20	20	20	20	20
Plastificante (partes)	30	50	50	50	50	50	50
Resina de cloruro de vinilo (partes)	-	66	66	66	-	66	66
Resina acrílica (partes)	-	-	-	-	66	-	-
Resistencia a la tracción (MPa)	15,6	16,1	16,4	16,3	15,6	16,4	15,5
Elongación (%)	443	437	458	431	469	450	408
Temperatura de fragilización ($^{\circ}\text{C}$)	-26,1	-24,6	-23,8	-25,4	-25,5	-20,2	-20,2
Coefficiente de permeación de gasolina (combustible CE20) ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$)	355	348	342	318	342	386	320

Tabla 2

Tabla 2

	Ejemplo 6	Ej. comp. 3
Carga inorgánica estratificada		
Mediana del tamaño (d50) (μm)	0,23	6,2
d90-d10 (μm)	1,56	30,4
Tamaño de partícula promedio en volumen (μm)	1,43	40,8
Caucho de nitrilo	a2	a2
Unidades de acrilonitrilo (% en peso)	50	50
Unidades de butadieno (incluyendo partes hidrogenadas) (% en peso)	48	48
Unidades de 2-vinilpiridina (% en peso)	2	2
Índice de yodo	23	23
Composición de caucho nitrilo		
Caucho nitrilo (partes)	100	100
Montmorillonita (partes)	20	20
Plastificante (partes)	30	30
Resina de cloruro de vinilo (partes)	-	-
Resina acrílica (partes)	-	-
Resistencia a la tracción (MPa)	22,8	22,7
Elongación (%)	492	500
Temperatura de fragilización ($^{\circ}\text{C}$)	-35,4	-31,6
Coefficiente de permeación de gasolina (combustible CE20) ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$)	362	399

A partir de la Tabla 1 y la Tabla 2, el resultado fue que el caucho reticulado que se obtiene mediante reticulación de una composición de caucho nitrilo que contiene una cantidad predeterminada de una carga inorgánica estratificada (B) que tiene una distribución del tamaño de partícula del área de superficie prescrito en la presente invención es bueno en lo que respecta a las propiedades físicas y excelente en términos de la resistencia a la permeación de gasolina y la resistencia al frío (ejemplos 1 a 6).

Frente a esto, el resultado fue que en el caso en el que se usa un dispersador de tipo húmedo para dispersar la carga inorgánica estratificada y la velocidad y el tiempo de agitación son baja y corto y "a) una mediana del tamaño (d50= de la distribución acumulada del área de superficie" en la distribución del tamaño de partícula del área de superficie de la carga inorgánica estratificada es demasiado grande en comparación con el intervalo prescrito en la presente solicitud, la resistencia a la permeación de gasolina y la resistencia al frío son menores (ejemplo comparativo 1 y ejemplo comparativo 3).

Adicionalmente, en el caso en que la dispersión se realiza con una fuerza de cizalladura potente (carga inorgánica dispersada no con las cuchillas del agitador sino por impacto) y una carga inorgánica estratificada en la que "a) una mediana del tamaño (d50) de la distribución acumulada del área de superficie" y "b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie" se hacen demasiado pequeñas en comparación con los intervalos prescritos en la presente solicitud, la "elongación" en las propiedades físicas normales se hace baja y la resistencia al frío se deteriora (ejemplo comparativo 2).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho nitrilo que contiene un caucho nitrilo (A) que contiene, con respecto a las unidades de monómeros totales,
- 5 - de 20 a 80 % en peso de unidades de monómeros de nitrilo α , β -etilénicamente insaturados,
 - de 20 a 80 % en peso de unidades de monómeros de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas
 - de 0 a 30 % en peso de unidades de monómeros catiónicos seleccionadas del grupo que consiste en unidades de monómeros que contienen cationes y unidades de monómeros capaces de formar cationes, y
- 10 una carga inorgánica estratificada (B) con una distribución del tamaño de partícula del área de superficie, determinada usando un dispositivo de medición del tamaño de partícula de difracción/dispersión láser, en la que
- a) una mediana del tamaño (d50) de la distribución acumulada del área de superficie es de 0,20 μm a 6,0 μm y
 b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie es de 1,1 μm o más
- 15 en una proporción de 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A), en la que el caucho nitrilo (A), tiene una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄, 100 °C), medida conforme a la norma JIS K 6300, de 3 a 250, y la carga inorgánica estratificada (B) tiene una relación de aspecto de 30 a 2000, que se calcula hallando la proporción entre el tamaño promedio plano y el espesor promedio de las partículas primarias de la carga inorgánica estratificada (B), en la que el tamaño promedio plano y el espesor promedio son valores de los promedios numéricos que se obtienen midiendo los tamaños en la dirección plana y los espesores de 100 partículas de la carga inorgánica estratificada (B) que se han seleccionado al azar mediante un microscopio interatómico y calculando los promedios aritméticos.
- 20 2. La composición del caucho nitrilo definida en la reivindicación 1, en la que una proporción del contenido de dichas unidades de monómeros catiónicos de dicho caucho nitrilo (A) es de 0,1 a 20 % en peso.
- 25 3. La composición del caucho nitrilo definida en la reivindicación 2, en la que el monómero que forma dichas unidades de monómeros catiónicos es un monómero de amina terciaria cíclica que contiene grupos vinilo.
4. La composición de caucho nitrilo definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene al menos un tipo de resina termoplástica seleccionada del grupo que consiste en una resina de cloruro de vinilo y una resina acrílica en una proporción de 1 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicho caucho nitrilo (A).
- 30 5. Una composición de caucho nitrilo reticulable que contiene la composición de caucho nitrilo, definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un agente de reticulación.
6. Un caucho reticulado obtenido mediante reticulación de la composición de caucho nitrilo reticulable definida en la reivindicación 5.
7. Una manguera fabricada a partir del caucho reticulado definida en la reivindicación 6.
- 35 8. Un procedimientos de producción de la composición de caucho nitrilo definida en la reivindicación 1, que comprende mezclar un látex de un caucho nitrilo (A), que contiene, con respecto a las unidades de monómeros totales,
- 40 - de 20 a 80 % en peso de unidades de monómeros de nitrilo α , β -etilénicamente insaturados,
 - de 20 a 80 % en peso de unidades de monómeros de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas
 - de 0 a 30 % en peso de unidades de monómeros catiónicos seleccionadas del grupo que consiste en unidades de monómeros que contienen cationes, y
- 45 una dispersión acuosa (C) de una carga inorgánica estratificada (B) con una distribución del tamaño de partícula del área de superficie, determinada usando un dispositivo de medición del tamaño de partícula de difracción/dispersión láser, en la que
- a) una mediana del tamaño (d50) de la distribución acumulada del área de superficie es de 0,20 μm a 6,0 μm y
 b) d90-d10 de la distribución acumulada del área de superficie es de 1,1 μm o más
- 50 en una proporción en peso que da una proporción de dicha carga inorgánica estratificada (B) con respecto a 100 partes en peso del caucho nitrilo (A) de 1 a 100 partes en peso, a continuación, hacer que la mezcla obtenida coagule para producir la formación de grumos y secar la misma, en la que el caucho nitrilo (A) tiene una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄, 100 °C), medida conforme a la norma JIS K 6300, de 3 a 250, y la carga inorgánica estratificada (B) tiene una relación de aspecto de 30 a 2000, que se calcula hallando la proporción entre el tamaño promedio plano y el espesor promedio de las partículas primarias de la carga inorgánica

estratificada (B), en la que el tamaño promedio plano y el espesor promedio son valores de los promedios numéricos que se obtienen midiendo los tamaños en la dirección plana y los espesores de 100 partículas de la carga inorgánica estratificada (B) que se han seleccionado al azar mediante un microscopio interatómico y calculando los promedios aritméticos.

5

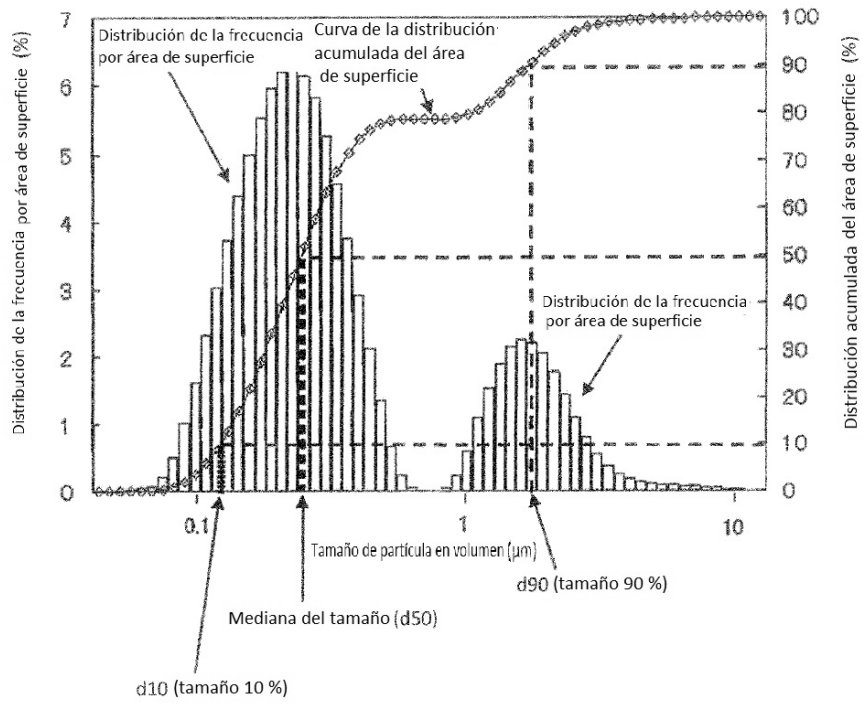


Fig 1