

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 399**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/02** (2006.01)

**C08K 5/11** (2006.01)

**C08L 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012 PCT/JP2012/074201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13042764**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012 E 12834133 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2746330**

54 Título: **Composición de caucho de copolímero de nitrilo y reticulación de caucho**

30 Prioridad:

**21.09.2011 JP 2011205612**

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

**22.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TSUKADA, AKIRA y  
TAKEYAMA, YOSHIHISA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 643 399 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 de copolímero de nitrilo y reticulación de caucho

**CAMPO TÉCNICO**

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho de copolímero de nitrilo que tiene una excelente resistencia al agrietamiento del mandril y puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en resistencia a la permeación de gasolina, resistencia al frío y resistencia al ozono.

**TÉCNICA ANTECEDENTE**

10 En el pasado, el caucho que contiene unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y unidades de monómero de dieno conjugado (caucho de copolímero de nitrilo) se ha conocido como caucho que es excelente en cuanto a resistencia al aceite. Se utiliza principalmente como un material de mangueras de combustible, juntas, envases, sellos de aceite y otros productos de caucho que se utilizan en torno a diversos aceites en automóviles.

15 Recientemente, debido al aumento de las actividades globales para proteger el medio ambiente, se están haciendo esfuerzos para reducir la cantidad de evaporación de gasolina y otros combustibles a la atmósfera. Por ejemplo, en Japón y Europa, las emisiones de  $\text{NO}_x$  están restringidas. Junto con esto, se ha buscado la reducción de la evaporación del combustible. En Japón, se busca una permeabilidad a la gasolina mucho menor en las mangueras de combustible, sellos, embalajes y otras aplicaciones. Por otro lado, en Estados Unidos, en California, las restricciones a la concentración de gas combustible en las emisiones se han fortalecido por fases desde 2004 (LEVII). Además, en las mangueras de combustible, etc., la excelente resistencia al ozono y la resistencia al frío son también requisitos importantes.

20 En vista de esta situación, el Documento de Patente 1 propone una composición de caucho de copolímero de nitrilo vulcanizable que contiene caucho de copolímero de nitrilo con nitrilo superalto (nitrilo superalto que significa un contenido de nitrilo extremadamente alto de un contenido de nitrilo del 55 al 80 % en peso), resina de cloruro de vinilo, carga, plastificante y vulcanizador.

25 Sin embargo, aunque esta composición de caucho de nitrilo vulcanizable puede proporcionar un caucho vulcanizado que es excelente en la resistencia a la permeación de gasolina, etc., al conformarla usando un mandril, estaba el problema del fácil agrietamiento del mandril.

30 Los Documentos de Patente 2, 3 y 4 divulgan cada uno una composición de caucho de nitrilo obtenida combinando un plastificante en un caucho de copolímero de nitrilo y los Documentos de Patente 5, 6, 7 y 8 describen cada uno la combinación de un plastificante en una composición de caucho de nitrilo. Sin embargo, estos documentos no enseñan el uso de una resina de cloruro de vinilo y un plastificante (C) de la Fórmula General (1) de la presente invención en combinación para una composición de caucho de copolímero de nitrilo.

**DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

**DOCUMENTOS DE PATENTE**

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa N.º 2007-277341A

35 Documento de patente 2: WO 2009/096456 A1

Documento de patente 3: WO 2011/016479 A1

Documento de patente 4: JP 2011 012132 A

Documento de patente 5: JP H02 158639 A

Documento de patente 6: JP S53 10645 A

40 Documento de patente 7: JP H07 149990 A

Documento de patente 8: JP S56 120735 A

**RESUMEN DE LA INVENCIÓN**

**PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCIÓN**

45 La presente invención tiene como su objeto el suministro de una composición de caucho de copolímero de nitrilo que tiene una excelente resistencia al agrietamiento del mandril y puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en resistencia a la permeación de gasolina, resistencia al frío y resistencia al ozono.

## MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

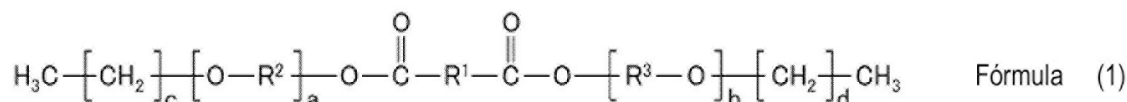
Los presentes inventores realizaron una investigación intensiva para conseguir este objeto y, como resultado, descubrieron que el objeto anterior se consigue mediante una composición de caucho de copolímero de nitrilo que contiene un caucho de copolímero de nitrilo específico, una resina de cloruro de vinilo, y un plastificante específico y, por lo tanto, completaron la presente invención.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho de copolímero de nitrilo que contiene

un caucho de copolímero de nitrilo (A) que contiene unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas (a1) del 35 al 85 % en peso, unidades de monómero de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) del 15 al 65 % en peso, unidades de monómero catiónicas (a3) del 0 al 30 % en peso, y unidades de monómero de vinilo aromático (a4) del 0 al 50 % en peso, siendo el contenido total de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) y las unidades de monómero de vinilo aromático (a4) del 35 al 85 % en peso,

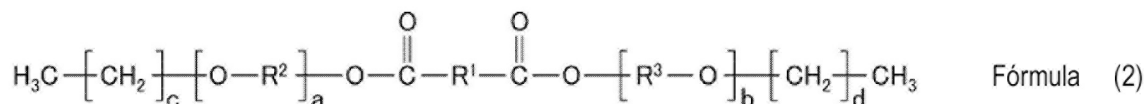
una resina de cloruro de vinilo (B), y

un plastificante (C) que se expresa mediante la siguiente fórmula general (1).



(En la fórmula,  $\text{R}^1$  es un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, "a" y "b" son respectivamente, independientemente, números enteros de 3 a 11, "c" y "d" son respectivamente, independientemente, números enteros de 0 a 8, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son respectivamente, independientemente, grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono).

Además, un plastificante (C) es preferiblemente uno que se expresa mediante la siguiente fórmula general (2).



(en la fórmula,  $\text{R}^1$  es un grupo alquileo que tiene 4 átomos de carbono, "a" y "b" son respectivamente, independientemente, números enteros de 3 a 5, "c" y "d" son respectivamente, independientemente, números enteros de 0 a 4, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^4$  son respectivamente, independientemente, grupos alquileo que tienen de 2 átomos de carbono).

Además, en la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, preferiblemente un contenido de la resina de cloruro de vinilo (B) es de 1 a 150 partes en peso y un contenido del plastificante (C) es de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A).

Además, la relación de contenido de las unidades de monómero catiónico (a3) en el caucho de copolímero de nitrilo (A) es preferiblemente del 0,1 al 20 % en peso.

Además, la relación de contenido de las unidades de monómero de vinilo aromático (a4) en el caucho de copolímero de nitrilo (A) es preferiblemente del 1 al 30 % en peso.

Además, en la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, el caucho de copolímero de nitrilo (A) contiene preferiblemente metiletilcetona insoluble en el 0,5 al 90 % en peso.

Además, la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención preferiblemente contiene además una carga inorgánica en capas (D) con una relación de aspecto de 30 a 2.000 en 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A).

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho de nitrilo reticulable que contiene la composición de caucho de copolímero de nitrilo anterior y un agente de reticulación y caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho de nitrilo reticulable.

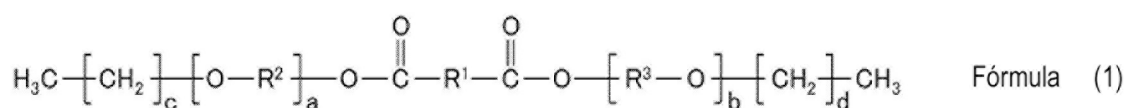
Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una manguera obtenida conformando la composición de caucho de nitrilo reticulable que se ha descrito anteriormente en un tubo, insertando un mandril para obtener un miembro conformado y reticulándolo.

## EFECTOS DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho de copolímero de nitrilo que tiene una excelente resistencia al agrietamiento del mandril y puede proporcionar caucho reticulado que es excelente en resistencia a la permeación de gasolina, resistencia al frío y resistencia al ozono.

## 5 DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES

La composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención contiene un caucho de copolímero de nitrilo (A) que contiene unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas (a1) del 35 al 85 % en peso, unidades de monómero de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) del 15 al 65 % en peso, unidades de monómero catiónicas (a3) del 0 al 30 % en peso, y unidades de monómero de vinilo aromático (a4) del 0 al 50 % en peso, donde el contenido total de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) y las unidades de monómero de vinilo aromático (a4) es del 35 al 85 % en peso, una resina de cloruro de vinilo (B), y un plastificante (C) que se expresa por la siguiente fórmula general (1).



(en la fórmula,  $\text{R}^1$  es un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, "a" y "b" son respectivamente, independientemente, números enteros de 3 a 11, "c" y "d" son respectivamente, independientemente, números enteros de 0 a 8, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son respectivamente, independientemente, grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono).

Caucho de copolímero de nitrilo (A)

El caucho de copolímero de nitrilo (A) que se usa en la presente invención es un caucho de copolímero de nitrilo que contiene unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas (a1) del 35 al 85 % en peso, unidades de monómero de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) del 15 al 65 % en peso, unidades de monómero catiónicas (a3) del 0 al 30 % en peso, y unidades de monómero de vinilo aromático (a4) del 0 al 50 % en peso, donde el contenido total de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) y las unidades de monómero de vinilo aromático (a4) es del 35 al 85 % en peso.

El monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que forma las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) no está particularmente limitado en tanto que un compuesto  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que tiene un grupo nitrilo, pero pueden mencionarse, por ejemplo, acrilonitrilo;  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo,  $\alpha$ -bromoacrilonitrilo, y otros  $\alpha$ -halogenoacrilonitrilos; metacrilonitrilo y otros  $\alpha$ -alquil acrilonitrilos; etc. Entre estos también son preferibles acrilonitrilo y metacrilonitrilo, mientras que el acrilonitrilo es particularmente preferible. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

La relación de contenido de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) en el caucho de copolímero de nitrilo (A) es del 35 al 85 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, preferiblemente del 39 al 79 % en peso, más preferiblemente del 40 al 65 % en peso. Si la relación de contenido de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas (a1) es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido se deteriora en resistencia al aceite y resistencia a la permeación de gasolina. Por otra parte, si la relación de contenido de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas es demasiado alta, el caucho reticulado obtenido se vuelve mayor en la temperatura de fragilización y se hace inferior en la resistencia al frío.

El caucho de copolímero de nitrilo (A) utilizado en la presente invención contiene unidades de monómeros de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) para producir el caucho reticulado obtenido que tiene elasticidad del caucho.

Aquí, "al menos parcialmente hidrogenado" significa que contiene, como unidades de monómeros de dieno conjugado (a2), unidades de monómeros de dieno conjugado con enlaces insaturados carbono-carbono que están hidrogenados.

Como monómero de dieno conjugado que forma las unidades de monómero de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2), es preferible un monómero dieno que tiene de 4 a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, pueden mencionarse 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, etc. Entre estos también es preferible 1,3-butadieno. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

La relación de contenido de las unidades de monómeros de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) en el caucho de copolímero de nitrilo (A) es del 15 al 65 % en peso con respecto a

las unidades de monómero totales, preferiblemente del 19,9 al 59,9 % en peso, más preferiblemente del 29,7 al 54,7% en peso.

5 Si la relación de contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido es susceptible de caer en la elasticidad del caucho. Por otra parte, si la relación de contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) es demasiado grande, el caucho reticulado obtenido puede deteriorarse con respecto a la resistencia a la permeación de gasolina.

10 Además, el caucho de copolímero de nitrilo (A) usado en la presente invención contiene preferiblemente unidades monoméricas catiónicas (a3). Las unidades monoméricas catiónicas (a3) se refieren al menos a un tipo de unidades monoméricas seleccionadas del grupo que comprende unidades monoméricas que contienen cationes y unidades monoméricas capaces de formar cationes.

15 El monómero que contiene catión que forma las unidades monoméricas catiónicas (a3) no está particularmente limitado mientras un monómero que forma unidades monoméricas que se cargan más cuando el polímero obtenido contacta con una solución acuosa o acuosa ácida. Como tal un monómero que contiene cationes, por ejemplo, se puede mencionar un monómero que contiene un grupo de sal de amonio cuaternario. Además, como monómero que forma unidades monoméricas capaces de formar cationes, un monómero que tiene un grupo amino terciario u otra parte precursora (sustituyente) que forma una sal de amonio (por ejemplo, clorhidrato de amina o sulfato de amina) u otros cationes al encontrar en contacto ácido clorhidrato y ácido sulfúrico u otra solución acuosa de ácido.

20 Como ejemplos específicos de monómeros que contienen cationes, pueden mencionarse cloruro de (met)acrililoxitrimetilamonio (abreviatura para "cloruro de metacrililoxitrimetilamonio y cloruro de acrililoxitrimetilamonio", iguales a continuación), cloruro de (met)acrililoxihidroxipropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrililoxitrietilamonio, cloruro de (met)acrililoxidimetilbencilamonio, metilsulfato de (met)acrililoxitrimetilamonio, u otros monómeros de éster del ácido (met)acrílico que contienen grupos que tienen sales de amonio cuaternario; cloruro de (met)acrilamidapropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrilamidapropildimetilbencilamonio, u otros monómeros de (met)acrilamida que contienen grupos que tienen sales de amonio cuaternario; etc. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

30 Como ejemplos específicos de los monómeros que forman las unidades monoméricas capaces de formar cationes, 2-vinil piridina, 4-vinil piridina, u otros monómeros de amina terciaria cíclica que contienen un grupo vinilo; (met)acrilato de dimetilaminoetilo u otros monómeros de éster de ácido (met)acrílico que contienen grupos amino terciarios; (met)acrilamida dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, o pueden mencionarse otros monómeros de (met)acrilamida que contiene grupos amino terciarios; N-(4-anilino)acrilamida, N-(4-anilino)metacrilamida, N-(4-anilino)cinamamida, N-(4-anilino)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina, N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina, etc. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

40 También entre los monómeros anteriores, dado que el efecto ventajoso de la presente invención resulta mucho más notable, son preferibles un monómero de amina terciaria cíclica que contiene un grupo vinilo, un monómero de éster de ácido (met)acrílico que contiene un grupo amino terciario, y un monómero de (met)acrilamida que contiene un grupo amino terciario, son más preferibles un monómero de amina terciaria cíclica que contiene un grupo vinilo y un monómero de (met)acrilamida que contiene un grupo amino terciario, y es además preferible un monómero de amina terciaria cíclica que contiene un grupo vinilo. Entre estos también, son particularmente preferibles piridinas que contienen un grupo vinilo son particularmente preferibles, y es mucho más preferible 2-vinilpiridina.

45 La relación de contenido de las unidades monoméricas catiónicas (a3) es del 0 al 30 % en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferiblemente del 0,1 al 20 % en peso, particularmente preferiblemente del 0,3 al 10 % en peso. Al incluir las unidades monoméricas catiónicas (a3), el caucho reticulado obtenido resulta más superior en cuanto a la resistencia a la permeación de la gasolina.

50 Además, el caucho de copolímero de nitrilo (A) utilizado en la presente invención contiene preferiblemente unidades de monómero de vinilo aromático (a4) desde el punto de vista de la mejora de la resistencia a la permeación de gasolina y la resistencia al frío del caucho reticulado obtenido. A medida que el monómero de vinilo aromático que forma las unidades monoméricas de vinilo aromático (a4), se utiliza preferiblemente un compuesto vinílico aromático que no tiene grupos polares. Como ejemplos específicos, se pueden mencionar estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-t-butilestireno y 5-t-butil-2-metilestireno, etc., pero dado que el efecto ventajoso de la presente invención resulta mucho más notable, es preferible el estireno. Estos pueden usarse en solitario o en combinaciones de dos o más tipos.

55 La relación de contenido de las unidades de monómero de vinilo aromático (a4) es del 0 al 50 % en peso con respecto a las unidades de monómero totales, preferiblemente del 1 al 30 % en peso, particularmente preferiblemente del 5 al 30 % en peso, desde el punto de vista de mejora del caucho reticulado en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina y resistencia al frío.

Además, el caucho de copolímero de nitrilo (A) usado en la presente invención tiene un contenido total de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) y las unidades de monómero de vinilo aromático (a4) del 35 al 85 % con respecto a las unidades de monómero totales, preferiblemente del 40 al 80 % en peso, particularmente preferiblemente del 45 al 70 % en peso. Si el contenido total de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) y las unidades de monómero de vinilo aromático (a4) es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido se deteriora en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina, mientras que, si es demasiado grande, se vuelve inferior en cuanto a la resistencia al frío.

Además, el caucho de copolímero de nitrilo (A) utilizado en la presente invención puede contener, además de las unidades monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas (a1) anteriores, unidades de monómeros de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (A2), unidades monoméricas catiónicas (a3), y unidades monoméricas de vinilo aromático (a4), unidades de otro monómero que pueden copolimerizar con los monómeros que forman estas unidades monoméricas. La relación de contenido de dichas otras unidades de monómero es preferiblemente el 30 % en peso o menos con respecto a las unidades totales de monómero, más preferiblemente el 20 % en peso o menos, además, preferiblemente el 10 % en peso o menos.

Como tales, pueden mencionarse otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, fluoroetilvinil éter, fluoropropilvinil éter, difluoroetileno, tetrafluoroetileno, y otros compuestos de vinilo que contienen flúor; 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, vinil norborneno, dicitropentadieno, y otros compuestos dieno sin conjugar; etileno; propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, y otros compuestos  $\alpha$ -olefina; ácido acrílico, ácido metacrílico, y otros ácidos carboxílicos monovalentes  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados; ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido fumárico, anhídrido de ácido fumárico, y otros ácidos carboxílicos polivalentes  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus anhídridos; (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, y otros ésteres alquílicos de ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -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 dicitrohexilo, itaconato de monoetilo, itaconato de dietilo, itaconato de monobutilo, itaconato de dibutilo, y otros monoésteres y diésteres de ácidos carboxílicos polivalentes  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados; (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de metoxipropilo, (met)acrilato de butoxietilo, y otros ésteres alcoxialquilo de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados; (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, y otros ésteres hidroxialquilo de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados; divinil benceno 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 trimetilolpropano y otros ésteres de ácido tri(met)acrílico; y otros monómeros etilénicamente insaturados polifuncionales y también N-metilol(met)acrilamida, N,N'-dimetilol(met)acrilamida, y otros compuestos auto-reticulables; etc.

El caucho de copolímero de nitrilo (A) tiene una viscosidad de Mooney (a continuación, denominada a veces "viscosidad de Mooney polimérica") ( $ML_{1+4}$ , 100 °C) preferiblemente de 3 a 250, más preferiblemente de 15 a 180, además preferiblemente 20 a 160. Si el caucho de copolímero nitrilo (A) tiene una viscosidad de Mooney polimérica que es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido es susceptible de caer en cuanto a características de resistencia. Por otra parte, si es demasiado alta, la trabajabilidad puede deteriorarse.

El caucho de copolímero de nitrilo (A) utilizado en la presente invención puede producirse copolimerizando los monómeros que forman el caucho de copolímero de nitrilo mencionado anteriormente (A). El procedimiento de copolimerización de los monómeros no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, el procedimiento de polimerización en emulsión que se realiza utilizando dodecilsulfonato de sodio y otros emulsionantes para obtener un látex de un copolímero que tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 50 a 1000 nm, se puede usar preferiblemente el procedimiento de polimerización en suspensión que se realiza utilizando alcohol polivinílico u otro dispersante para obtener una dispersión acuosa de un copolímero que tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,2 a 200  $\mu\text{m}$  (incluyendo el procedimiento de polimerización por microsuspensión), etc. Entre estos también, puesto que el control de la reacción de polimerización es fácil, el procedimiento de polimerización en emulsión es más preferible.

El procedimiento de polimerización en emulsión se realiza preferiblemente por el siguiente procedimiento.

Obsérvese que, a continuación, de forma adecuada, el monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado se denominará como "monómero (m1)", el monómero de dieno conjugado como el "monómero (m2)", el monómero que forma las unidades de monómero catiónico como el "monómero (m3)", y el monómero de vinilo aromático como el "monómero (m4)".

Es decir, es preferible el procedimiento de polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que comprende el monómero (m1) del 35 al 85 % en peso, preferiblemente del 39 al 79 % en peso, más preferiblemente del 40 al 65 % en peso, el monómero (m2) del 15 al 65 % en peso, preferiblemente del 19,9 al 59,9 % en peso, más preferiblemente del 29,7 al 54,7 % en peso, el monómero (m3) del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 20 % en peso, particularmente, preferiblemente del 0,3 al 10 % en peso, y el monómero (m4) del 0 al 50 % en peso, preferiblemente del 1 al 30 % en peso, particularmente, preferiblemente del 5 al 30 % en peso (donde, la cantidad total del monómero (m1), monómero (m2), monómero (m3) y monómero (m4) es del 100 % en peso), detención de la

reacción de polimerización cuando la tasa de conversión de la polimerización es preferiblemente del 50 al 95 % en peso, eliminando después el monómero sin reaccionar 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 la resistencia a la permeación de gasolina se deteriora. Por otra parte, si la cantidad de uso del monómero (m1) es demasiado grande, la resistencia al frío tiende a deteriorarse. 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. Además, usando el monómero (m3) en el intervalo anterior, el caucho reticulado obtenido puede mejorarse adicionalmente en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina. Además, usando el monómero (m4) en el intervalo anterior, el caucho reticulado obtenido puede mejorarse en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina y resistencia al frío.

Obsérvese que, si la tasa de conversión de polimerización en la que se detiene la reacción de polimerización es demasiado baja, la recuperación del monómero sin reaccionar se hace extremadamente difícil. Por otra parte, si es demasiado alto, el caucho reticulado obtenido se deteriora en cuanto a propiedades físicas normales.

En el momento de la polimerización en emulsión, es posible utilizar adecuadamente el emulsionante, el iniciador de la polimerización, materiales secundarios de polimerización, etc. que son convencionalmente conocidos en el campo de la polimerización en emulsión y es posible ajustar adecuadamente la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización.

Además, es posible utilizar toda la cantidad de los monómeros (m1) a (m4) que se utilizan 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 produce y de obtener un caucho reticulado que es más rico en elasticidad de caucho, es preferible utilizar parte de la cantidad total de los monómeros (m1) a (m4) que se utilizan para la polimerización en emulsión para iniciar la reacción de polimerización y después añadir los restos de los monómeros (m1) a (m4) que se usan para la polimerización en emulsión al reactor en una fase a la mitad de la reacción para continuar la reacción de polimerización. Esto es debido a que si se hace reaccionar la cantidad total de los monómeros (m1) a (m4) que se utilizan para la polimerización en emulsión desde el inicio de la reacción de polimerización, la distribución de la composición de las unidades monoméricas del copolímero terminará siendo más amplia.

En este caso, es preferible cargar una mezcla monomérica que está compuesta por el monómero (m1) que se utiliza para la polimerización en preferiblemente del 10 al 100 % en peso, más preferiblemente del 20 al 100 % en peso, particularmente preferiblemente del 30 al 100 % en peso, el monómero (m2) que se usa para la polimerización en preferiblemente del 5 al 90 % en peso, más preferiblemente del 10 al 80 % en peso, particularmente preferiblemente del 15 al 70 % en peso, el monómero (m3) que se usa para la polimerización en preferiblemente del 0 al 100 % en peso, más preferiblemente del 30 al 100 % en peso, particularmente preferiblemente del 70 al 100 % en peso, y el monómero (m4) que se usa para la polimerización (m4) en preferiblemente del 0 al 100 % en peso, más preferiblemente del 30 al 100 % en peso, particularmente preferiblemente del 70 al 100 % en peso en el reactor, inicial la reacción de polimerización, después añadir los monómeros remanentes al reactor para continuar la reacción de polimerización cuando la tasa de conversión de la polimerización con respecto a la mezcla monomérica que se carga en el reactor está en un intervalo preferiblemente del 5 al 80 % en peso. Obsérvese que, incluso cuando no se utiliza el monómero (m3), entre el monómero (m1), el monómero (m2) y el monómero (m4) que se utilizan para la polimerización, es preferible utilizar las cantidades mencionadas anteriormente para iniciar la reacción de polimerización y después añadir los restos del monómero (m1), monómero (m2) y monómero (m4) al reactor para la polimerización. Además, incluso cuando no se utiliza el monómero (m4), entre el monómero (m1), el monómero (m2) y el monómero (m3) que se utilizan para la polimerización, es preferible utilizar las cantidades mencionadas anteriormente para iniciar la reacción de polimerización y después añadir los restos del monómero (m1), monómero (m2) y monómero (m3) al reactor para la polimerización. Además, incluso cuando no se utiliza el monómero (m3) y el monómero (m4), entre el monómero (m1) y el monómero (m2) que se utilizan para la polimerización, es preferible utilizar las cantidades mencionadas anteriormente para iniciar la reacción de polimerización y después añadir los restos del monómero (m1) y el monómero (m2) al reactor para la polimerización.

El procedimiento de adición de los monómeros restantes no está particularmente limitado. Pueden añadirse de una sola vez, pueden añadirse divididos y, además, pueden añadirse continuamente. En la presente invención, desde el punto de vista de permitir un control más sencillo de la distribución de la composición del copolímero obtenido, es preferible añadir los restantes monómeros divididos, y es particularmente preferible añadirlos divididos en uno a seis lotes. Cuando se añaden los restantes monómeros divididos, las cantidades de los monómeros que se añaden divididos y el momento de añadirlos divididos se pueden ajustar según el progreso en la reacción de polimerización y pueden ajustarse de manera que se obtenga el caucho de copolímero de nitrilo deseado (A).

Después del final de la reacción de polimerización, si se desea, se puede usar destilación por calor, destilación al vacío, destilación con vapor de agua, u otro procedimiento conocido para eliminar el monómero sin reaccionar y obtener de este modo un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A). En la presente invención, el látex del caucho

de copolímero de nitrilo (A) que se obtiene por el procedimiento de polimerización en emulsión tenía una concentración de contenido en sólidos de preferiblemente del 5 al 70 % en peso, más preferiblemente del 10 al 60 % en peso, particularmente preferiblemente del 15 al 50 % en peso.

5 Ha de apreciarse que, el caucho de copolímero de nitrilo (A) utilizado en la presente invención puede ser también un caucho de copolímero de 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 por 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 se hidrogenan unidades monoméricas de dieno conjugado (unidades monoméricas de dieno conjugado saturado).

10 El procedimiento de hidrogenación no está particularmente limitado, pero se puede emplear un procedimiento conocido. Cuando se fabrica el caucho de copolímero de nitrilo (A) un caucho de nitrilo hidrogenado, su valor de yodo se encuentra en el intervalo de preferiblemente de 0 a 70, más preferiblemente de 4 a 60. Mediante la hidrogenación del caucho de copolímero de nitrilo (A) para obtener caucho de nitrilo hidrogenado, es posible mejorar la resistencia al calor, resistencia a la intemperie, resistencia al ozono, etc.

#### 15 Insolubles de metil etil cetona (MEK)

Además, en la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, desde el punto de vista de la mejora de la resistencia a la permeación de gasolina, el caucho de copolímero de nitrilo (A) contiene preferiblemente del 0,5 al 90 % en peso de insolubles de metil etil cetona (MEK).

20 Los insolubles de metil etil cetona pueden encontrarse por inmersión de caucho de copolímero de nitrilo (A) 1 g en 200 ml de metil etil cetona, dejándolo reposar a 23 °C durante 24 horas, a continuación, usando una malla metálica de malla 80 para filtrarlo, evaporando el filtrado a sequedad para solidificarlo, pesando el contenido en sólidos secos residuales obtenido (solubles de metil etil cetona: (y)g), y calculando los insolubles por la siguiente fórmula.

$$\text{Insolubles de metil etil cetona (\% en peso)} = 100 \times (1-y)/1$$

25 Los insolubles de metil etil cetona del caucho de copolímero de nitrilo (A) son preferiblemente del 0,5 al 90 % en peso, particularmente preferiblemente del 1 al 80 % en peso.

30 El procedimiento para ajustar los insolubles de metil etil cetona no está particularmente limitado, pero se puede mencionar (I) el procedimiento para aumentar o disminuir la cantidad del agente de transferencia de cadena o ajustar la temperatura de polimerización cuando se copolimerizan los monómeros anteriores, (II) el procedimiento de copolimerización de divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y otros monómeros polifuncionales etilénicamente insaturados o N-metilol (met)acrilamida, N,N'-dimetilol (met)acrilamida y otros compuestos auto-reticulables, etc., al copolimerizar los monómeros anteriores, o (III) el procedimiento de ajustar la tasa de conversión de polimerización para ajustar los insolubles al copolimerizar los monómeros anteriores, etc. Estos procedimientos (I) a (III) se pueden usar combinados. Además, al hidrogenarse, dependiendo de las condiciones, a veces se produce una pequeña cantidad de insolubles de metil etil cetona en el momento de la hidrogenación.

#### 35 Resina de cloruro de vinilo (B)

La composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención contiene la resina de cloruro de vinilo (B). Al contener la resina de cloruro de vinilo (B), cuando se fabrica en caucho reticulado, es posible hacer el caucho con una resistencia al ozono que se mejora mucho más.

40 La resina de cloruro de vinilo (B) utilizada en la presente invención tiene un monómero de componente principal que forma la resina compuesta por cloruro de vinilo y tiene un contenido de unidades de monómero de preferiblemente del 50 al 100 % en peso, más preferiblemente del 60 al 100 % en peso, particularmente preferiblemente del 70 al 100 % en peso.

45 La resina de cloruro de vinilo (B) tiene preferiblemente forma granular. Su tamaño de partícula medio en volumen es preferiblemente de 0,01 μm a 1 mm, más preferiblemente de 0,05 a 500 μm, además preferiblemente de 0,1 a 200 μm, particularmente preferente de 0,1 a 10 μm. El tamaño de partícula medio en volumen se mide usando un sistema de medición de tamaño de partícula de dispersión por difracción láser.

50 Si la resina de cloruro de vinilo (B) es demasiado pequeña en tamaño de partícula medio en volumen, el caucho reticulado es susceptible de caer en resistencia al ozono. Por el contrario, si es demasiado grande, en el momento del amasado, pueden producirse defectos de dispersión.

Además, la Tg de la resina de cloruro de vinilo (B) (temperatura de transición vítrea que se mide mediante un calorímetro de barrido diferencial (DSC)) es preferiblemente de 50 a 180 °C, particularmente preferible de 60 a 150 °C.

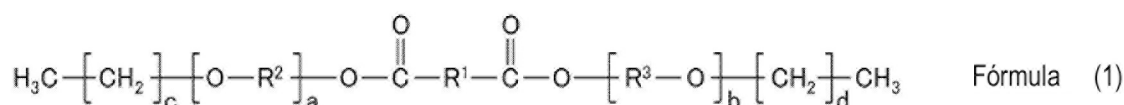


La resina de cloruro de vinilo (B) no está particularmente limitada en grado de polimerización, pero el grado de polimerización medio que se mide por el procedimiento de viscosidad en solución prescrito en JIS K6721 es preferiblemente de 400 a 3.000, más preferiblemente de 600 a 2.000. Si el grado de polimerización es demasiado pequeño, el caucho reticulado es susceptible de deteriorarse en la resistencia al ozono, mientras que inversamente si es demasiado grande, la conformabilidad a veces se deteriorará.

El contenido de la resina de cloruro de vinilo (B) es preferiblemente de 1 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A), más preferiblemente de 10 a 120 partes en peso, particularmente preferiblemente de 20 a 100 partes en peso. Si el contenido de la resina de cloruro de vinilo (B) es demasiado pequeño, el efecto de adición se vuelve difícil de asegurar. Por otra parte, si es demasiado grande, la resistencia al frío puede deteriorarse.

#### Plastificante (C)

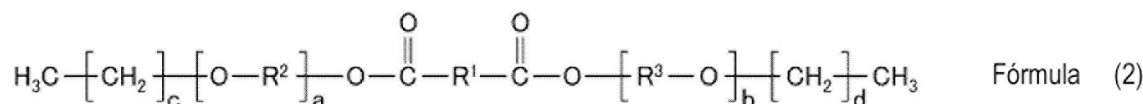
La composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención contiene el plastificante (C) que se expresa mediante la siguiente fórmula general (1).



(en la fórmula, R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, "a" y "b" son respectivamente, independientemente, números enteros de 3 a 11, "c" y "d" son respectivamente, independientemente, números enteros de 0 a 8, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son respectivamente, independientemente, grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono).

La composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención es excelente en cuanto a resistencia al agrietamiento del mandril debido a la inclusión del plastificante (C) anterior. Además, el caucho reticulado obtenido resulta excelente en cuanto a resistencia a la permeación de gasolina, resistencia al frío y resistencia al ozono.

Ha de apreciarse que, dado que los efectos ventajosos de la presente invención son mucho más notables, R<sup>1</sup> es preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son preferiblemente respectivamente, independientemente grupos alquileo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, "a" y "b" son preferiblemente, respectivamente, e independientemente, números enteros de 3 a 6, "c" y "d" son preferiblemente, respectivamente, independientemente números enteros de 0 a 6, y el plastificante (C) se expresa particularmente, preferiblemente, por la siguiente fórmula general (2).



(en la fórmula, R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 4 átomos de carbono, "a" y "b" son respectivamente, independientemente, números enteros de 3 a 5, "c" y "d" son respectivamente, independientemente, números enteros de 0 a 4, y R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son respectivamente, independientemente, grupos alquileo que tienen de 2 átomos de carbono).

Como ejemplos específicos de tal plastificante (C), pueden mencionarse adipato de di(metoxitrietoxtietilo) (compuesto de fórmula (2) donde a = 4, b = 4, b = 0, y d = 0), adipato de (metoxitrietoxtietil)(metoxitetraetoxtietilo) (compuesto de fórmula (2) donde a = 4, b = 5, b = 0, y d = 0), adipato de di(metoxitetraetoxtietilo) (compuesto de fórmula (2) donde a = 5, b = 5, b = 0, y d = 0), adipato de (butoxitrietoxtietil) (pentoxitetraetoxtietilo) (compuesto de fórmula (2) donde a = 4, b = 5, b = 3, y d = 4), adipato de (pentoxitrietoxtietil)(pentoxitetraetoxtietilo) (compuesto de fórmula (2) donde a = 4, b = 5, b = 4, y d = 4), adipato de di(propoxitetraetoxtietilo) (compuesto de fórmula (2) donde a = 5, b = 5, b = 2, y d = 2), adipato de di(metoxitripropoxipropilo) (compuesto de fórmula (1) donde a = 4, b = 4, b = 0, y d = 0, R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 4 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alquileo que tienen 3 átomos de carbono), adipato de di(heptoxitripropoxipropilo) (compuesto de fórmula (1) donde a = 4, b = 4, b = 6, y d = 6, R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 4 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alquileo que tienen 3 átomos de carbono), adipato de di(etoxitetrapentoxipentilo) (compuesto de fórmula (1) donde a = 5, b = 5, b = 1, y d = 1, R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 4 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alquileo que tienen 5 átomos de carbono), u otros compuestos diéster de ácido adípico;

succinato de di(metoxitrietoxtietilo) (compuesto de fórmula (1) donde a = 4, b = 4, c = 0, y d = 0, R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alquileo que tienen 2 átomos de carbono), succinato de (metoxitrietoxtietil)(metoxitetraetoxtietilo), succinato de di(etoxitetraetoxtietilo), succinato de

(propoxitrietoetil)(butoxitetraetoetil), succinato de (pentoxitrietoetil)(pentoxitetraetoetil), succinato de di(propoxitetraetoetil), succinato de di(etoxitripropoxipropilo), succinato de di(heptoxitripropoxipropilo), succinato de di(etoxitetrapentoxipentilo), u otros compuestos de diéster de ácido succínico;

5 glutamato de di(etoxitrietoetil) (compuesto de fórmula (1) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 1$ , y  $d = 1$ ,  $R^1$  es un grupo alquileo que tiene 3 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$  son grupos alquileo que tienen 2 átomos de carbono), glutamato de (metoxitrietoetil)(metoxitetraetoetil), glutamato de di(etoxitetraetoetil), glutamato de (propoxitrietoetil)(butoxitetraetoetil), glutamato de (pentoxitrietoetil)(pentoxitetraetoetil), glutamato de di(propoxitetraetoetil), glutamato de di(etoxitripropoxipropilo), glutamato de di(heptoxitripropoxipropilo), glutamato de di(etoxitetrapentoxipentilo), u otros compuestos de diéster de ácido glutámico;

10 suberato de di(propoxitrietoetil) (compuesto de fórmula (1) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 2$ , y  $d = 2$ ,  $R^1$  es un grupo alquileo que tiene 6 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$  son grupos alquileo que tienen 2 átomos de carbono), suberato de (metoxitrietoetil)(metoxitetraetoetil), suberato de di(etoxitetraetoetil), suberato de (propoxitrietoetil)(butoxitetraetoetil), suberato de (pentoxitrietoetil)(pentoxitetraetoetil), suberato de di(propoxitetraetoetil), suberato de di(etoxitripropoxipropilo), suberato de di(heptoxitripropoxipropilo), suberato de di(etoxitetrapentoxipentilo), u otros compuestos de diéster de ácido subérico;

15 azelato de di(metoxitrietoetil) (compuesto de fórmula (1) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ,  $R^1$  es un grupo alquileo que tiene 7 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$  son grupos alquileo que tienen 2 átomos de carbono), azelato de (metoxitrietoetil)(metoxitetraetoetil), azelato de di(etoxitetraetoetil), azelato de (propoxitrietoetil)(butoxitetraetoetil), azelato de (pentoxitrietoetil)(pentoxitetraetoetil), azelato de di(propoxitetraetoetil), azelato de di(etoxitripropoxipropilo), azelato de di(heptoxitripropoxipropilo), azelato de di(etoxitetrapentoxipentilo), u otros compuestos diéster de ácido azealeico; etc., pero dado que los efectos ventajosos de la presente invención son mucho más notables, son preferibles particularmente compuestos diéster del ácido adípico, adipato de di(metoxitrietoetil), adipato de (metoxitrietoetil)(metoxitetraetoetil), adipato de di(metoxitetraetoetil), adipato de (butoxitrietoetil)(pentoxitetraetoetil), y adipato de (pentoxitrietoetil)(pentoxitetraetoetil). Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

20 La relación de contenido del plastificante (C) en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención es preferiblemente de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A), más preferiblemente de 2 a 140 partes en peso, además preferiblemente de 5 a 80 partes en peso, particularmente preferiblemente de 15 a 80 partes en peso. Si el contenido del plastificante (C) está en el intervalo anterior, es posible prevenir el sangrado y además los efectos ventajosos de la presente invención resultan mucho más notables.

25 Obsérvese que, el plastificante (C) puede obtenerse mediante una reacción de esterificación de ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azealeico, u otro ácido alcanodicarboxílico y metoxitrietoetil, metoxitetraetoetil, butoxitrietoetil, pentoxitetraetoetil, etoxitripropoxi propanol, etoxitetrapentoxi pentanol, y otros alcoholes que tienen enlaces éter en la molécula por un procedimiento convencionalmente conocido.

#### Carga inorgánica en capas (D)

30 La composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención contiene preferiblemente una carga inorgánica en capas (D) con una relación de aspecto de 30 a 2.000 para dar una excelente resistencia a la permeación de gasolina y resistencia al frío al caucho reticulado obtenido.

35 Si la carga inorgánica en capas (D) es demasiado pequeña en relación de aspecto, el caucho reticulado obtenido a veces se deteriora en cuanto a la resistencia a la permeación de gasolina. Por otra parte, si es demasiado grande en relación de aspecto, a veces la dispersión en la composición de caucho de copolímero de nitrilo se hace difícil y el caucho reticulado termina cayendo en cuanto a resistencia mecánica. La carga inorgánica en capas (D) tiene una relación de aspecto de preferiblemente de 40 a 1.000, particularmente preferible de 50 a 500.

40 La relación de aspecto de la carga inorgánica en capas (D) se puede calcular encontrando la relación del tamaño medio plano y el espesor medio de las partículas primarias de la carga inorgánica en capas (D). Aquí, el diámetro medio planar y el espesor medio son valores medios numéricos que se obtienen por la medición, usando un microscopio interatómico, el diámetro en la dirección plana y el espesor de 100 partículas de carga inorgánica (D) seleccionadas aleatoriamente y calculando los valores promedio aritméticos.

45 La carga inorgánica en capas (D) utilizada en la presente invención no está particularmente limitada. Puede ser un derivado natural, puede ser una natural que es refinada y tratada de otra manera, y puede ser una sintética. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse kaorinita y halloysite y otras kaorinitas; montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, hectorita, estevensita, mica y otras esmectitas; vermiculitas; cloritos; talco; vidrio E o vidrio C y otras partículas amorfas en forma de placa compuestas por copos de vidrio; etc. Entre éstas, son preferibles las esmectitas, y son particularmente preferidas la montmorillonita, la mica y la saponita. Estas pueden usarse como un

único tipo en solitario 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 capas, por lo que si el caucho de copolímero de nitrilo mencionado anteriormente (A) tiene unidades monoméricas catiónicas, tiene una excelente dispersabilidad en el caucho de copolímero de nitrilo (A).

- 5 Aquí, entre los anteriores, la montmorillonita se incluye como ingrediente principal en la bentonita. Por esta razón, como la montmorillonita, es posible utilizar una obtenida refinando preferiblemente bentonita.

El tamaño de partícula medio en volumen de la carga inorgánica en capas (D) que se midió mediante un sistema de medición del tamaño de partícula de dispersión por difracción láser fue preferiblemente de 0,1 a 80  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,1 a 60  $\mu\text{m}$ , además preferiblemente de 0,1 a 40  $\mu\text{m}$ .

- 10 Como carga inorgánica en capas (D), puede usarse una que se trata en su superficie por al menos un tipo de sustancia orgánica que se selecciona del grupo de un ácido graso, sal de ácido graso, éster de ácido graso, ácido de resina, sal de ácido de resina, y éster de ácido de resina. Utilizando una carga inorgánica en capas (D) que se trata sobre su superficie, es posible mejorar la dispersabilidad en la composición de caucho de copolímero de nitrilo.

- 15 La relación de contenido de la carga inorgánica en capas (D) en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención es preferiblemente de 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A), más preferiblemente de 3 a 75 partes en peso, además preferiblemente de 5 a 50 partes en peso. Si el contenido de la carga inorgánica en capas (D) está en el intervalo anterior, el efecto de la mejora de la resistencia a la permeación de la gasolina y la resistencia al frío resulta mucho más notable.

- 20 La composición de caucho de nitrilo de la presente invención puede tener en mezcla además en ésta, de acuerdo con la necesidad, un agente de composición que se usa para caucho general, por ejemplo, un retardante de reticulación, agente de refuerzo, un plastificante distinto del plastificante (C), una carga distinta de la carga inorgánica en capas (D), un agente antienviejecimiento, un estabilizante, un lubricante, un agente pegajoso, un agente antideslizante, un auxiliar de trabajo, un retardante de llama, un agente antifúngico, un agente antiestático, un agente colorante u otro aditivo.

- 25 Como agente antienviejecimiento, se puede usar un agente antienviejecimiento a base de fenol, a base de amina, a base de bencimidazol, a base de ácido fosfórico u otro agente antienviejecimiento. Entre los basados en fenol, se pueden mencionar 2,2'-metilbis(4-metil-6-t-butilfenol), etc., entre los basados en amina, se pueden mencionar 4,4'-bis( $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, etc., mientras que entre los basados en bencimidazol, se puede mencionar 2-mercaptobencimidazol, etc. Estos pueden ser utilizados como un único tipo en solitario o como dos o más tipos combinados.

- 30 Como carga distinta de la carga inorgánica en capas (D), pueden mencionarse, por ejemplo, negro de humo, sílice, carbonato de calcio, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato cálcico, óxido de magnesio, (met)acrilato de cinc o (met)acrilato de magnesio, y pueden mencionarse otras sales metálicas de ácidos carboxílicos  $\alpha$ , $\beta$ -etilénicamente insaturados, etc. Estas cargas pueden tratarse mediante un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de titanio, etc. para el tratamiento de acoplamiento, o pueden tratarse con un ácido graso superior o su sal metálica, éster o amida u otro derivado o tensioactivo de ácido graso superior, etc. para el tratamiento de modificación superficial.

- 35 Además, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención puede contener un caucho distinto del caucho de copolímero de nitrilo (A) en un intervalo que no perjudique los efectos ventajosos de la presente invención. El caucho distinto del caucho de copolímero de nitrilo (A) no está particularmente limitado, sino que puede mencionarse caucho acrílico, caucho de copolímero de etileno-ácido acrílico, caucho de flúor, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho de epíclorhidrina, caucho de uretano, caucho de cloropreno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno clorosulfonado, caucho natural y caucho de poliisopreno, etc. Obsérvese que la cantidad de caucho distinto del caucho de copolímero de nitrilo (A) al mezclarlo es preferiblemente 100 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A), más preferiblemente 50 partes en peso o menos, además preferiblemente 30 partes en peso o menos, particularmente preferiblemente 10 partes en peso o menos, ya que esto no disminuye la excelente resistencia al aceite o las propiedades físicas normales del caucho de copolímero de nitrilo (A).

- 50 Procedimiento de producción de la composición de caucho de copolímero de nitrilo

- El procedimiento de producción de la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención no está particularmente limitado, pero es preferible mezclar el látex del caucho de copolímero de nitrilo (A) que se obtuvo mediante la polimerización en emulsión mencionada anteriormente, la resina de cloruro de vinilo (B) en el estado de látex que se produjo por el procedimiento de polimerización en emulsión conocido convencionalmente, y una dispersión acuosa usada opcionalmente de la carga inorgánica en capas (D) (mezcla de látex), coagular la composición de látex obtenida para producir migas, y secar las migas para obtener la composición de caucho, añadir la composición de caucho obtenida al plastificante (C) y de acuerdo con la necesidad, un agente antienviejecimiento,

agente de refuerzo y otros ingredientes, amasar la mezcla por rodillos o un mezclador Banbury u otro amasador, y preparar así la composición de caucho de nitrilo de la presente invención.

5 Obsérvese que la dispersión acuosa de la carga inorgánica en capas (D) se puede preparar por agitación fuerte del agua de intercambio iónico u otro medio acuoso mientras se añade la carga inorgánica en capas (D). En este caso, es suficiente utilizar un medio acuoso que contiene, con respecto a la carga inorgánica en capas (D), del 0,1 al 80 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso de poliácido sulfónico, tripolifosfato sódico, hexametáfosfato sódico, pirofosfato sódico, polimaleato de sodio, una sal sódica de un condensado de ácido  $\beta$ -naftalensulfónico-formalina, u otro dispersante o tensioactivo, etc. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados. La concentración de contenido en sólidos de la carga inorgánica en capas (D) es preferiblemente del 1 al 50 % en peso, más preferiblemente del 2 al 40 % en peso.

10 Además, como procedimiento de preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, además del procedimiento mencionado anteriormente, por ejemplo, es posible añadir en un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A) todos los ingredientes que comprenden la resina de cloruro de vinilo (B), el plastificante (C), y la carga inorgánica opcionalmente añadida en capas (D) o uno o más de los ingredientes en total o en parte para obtener una composición de látex, a continuación coagularla y secarla y amasar en el agente antienviejecimiento opcionalmente añadido, el agente de refuerzo y otros ingredientes, y los ingredientes restantes por rodillos, un mezclador Banbury u otro amasador.

15 El procedimiento de coagulación de la composición de látex no está particularmente limitado. Se aplica la salinización de la coagulación u otro procedimiento conocido. Entre estos también, es preferible añadir la composición de látex a una solución acuosa que contiene un coagulante para provocar salazón. Como coagulante, pueden mencionarse cloruro de calcio, cloruro de sodio, hidróxido de calcio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, etc. La cantidad de uso del coagulante es preferiblemente de 0,5 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A), particularmente preferiblemente de 0,5 a 20 partes en peso.

20 Aquí, en el caso de que el caucho de copolímero de nitrilo (A) contenga unidades de monómeros catiónicos, al preparar la composición de látex, es preferible añadir una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido, etc. y controlar el pH de la solución acuosa de coagulante con respecto al punto isoeléctrico de la composición de látex del caucho de copolímero de nitrilo (A) o menos. Controlando el pH de la solución acuosa de coagulante, aumenta el potencial zeta de los grupos funcionales de las unidades monoméricas catiónicas que están contenidas en el caucho de copolímero de nitrilo (A). Debido a esto, la dispersabilidad de la carga inorgánica en capas (D) que se añade de acuerdo con la necesidad aumenta y el tamaño de partícula de las migas que se obtienen por coagulación puede hacerse más grande.

25 El tamaño de partícula de las migas tiene un gran efecto sobre el grado de deshidratación en el tamiz vibratorio y el exprimidor después de los procesos de coagulación y lavado, la velocidad de recuperación de miga, y la sequedad en el proceso de secado, por lo que las migas tienen un tamaño de partícula medio de preferiblemente 0,1 a 40 mm. Los procedimientos de lavado, deshidratación y secado de las migas son similares a los procedimientos de lavado y deshidratación y al procedimiento de secado en la producción de caucho general. Como procedimientos de lavado y deshidratación, se puede usar un filtro tipo malla, un separador centrífugo, etc. para separar las migas obtenidas por coagulación y agua, entonces las migas pueden lavarse y deshidratarse por un exprimidor, etc. A continuación, un secador de banda, un secador vertical de circulación de aire, una extrusora monohusillo, una extrusora de doble husillo, etc. que se usan generalmente para la producción de caucho, pueden usarse para secar las migas hasta un contenido de agua deseado y, de este modo, obtener la composición de caucho de nitrilo de la presente invención. Además, en la extrusora de doble husillo, la coagulación y el secado pueden realizarse simultáneamente.

#### Composición de caucho de nitrilo reticulable

35 La composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención contiene la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención y un agente de reticulación. Como agente de reticulación, puede mencionarse un agente de reticulación a base de azufre, un agente de reticulación de peróxido orgánico, etc. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados, pero es preferible el uso de un agente de reticulación a base de azufre.

40 Como agente de reticulación a base de azufre pueden mencionarse azufre en polvo, flores de azufre, azufre precipitado, azufre coloidal, azufre tratado superficialmente, 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 donadores de azufre; etc. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

45 Como agente de reticulación de peróxido orgánico, puede mencionarse peróxido de dicumilo, peróxido de cumeno, peróxido de t-butilcumilo, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 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-clorobenzoilo, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, benzoato de t-butilperoxi, etc. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

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

10 Cuando se usa el agente de reticulación a base de azufre, pueden usarse conjuntamente blanco de cinc, ácido esteárico y otro auxiliar de reticulación; aceleradores de reticulación a base de guanidina, a base de aldehído-amina, a base de aldehído-amoniaco, a base de tiazol, a base de sulfenamida, a base de tiourea, y otros aceleradores de reticulación. Las cantidades de uso de estos auxiliares de reticulación y aceleradores de reticulación no están particularmente limitadas, pero son preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso en el intervalo con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A).

15 Cuando se utiliza un agente de reticulación de peróxido orgánico, como auxiliar de reticulación, pueden usarse conjuntamente trimetacrilato de trimetilolpropano, divinilbenceno, dimetacrilato de etileno, isocianato de trialilo y otros monómeros polifuncionales, etc. La cantidad de uso de estos auxiliares de reticulación no está particularmente limitada, pero preferiblemente es de 0,5 a 20 partes en peso en el intervalo con respecto a 100 partes en peso del caucho de copolímero de nitrilo (A).

20 Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable que se forma a partir de la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención puede tener en mezcla además en ésta, de acuerdo con la necesidad, un agente de composición que se usa para caucho general, por ejemplo, un retardante de reticulación, agente de refuerzo, un plastificante distinto del plastificante (C), una carga distinta de la carga inorgánica en capas (D), un agente antienviejimiento, un estabilizante, un lubricante, un agente pegajoso, un agente antideslizante, un auxiliar de trabajo, un retardante de llama, un agente antifúngico, un agente antiestático, un agente colorante, un agente de acoplamiento u otro aditivo.

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

30 Ha de apreciarse que, en este caso, el orden de mezcla no está particularmente limitado, pero es suficiente con mezclar completamente los ingredientes que son resistentes a la reacción y la descomposición bajo calor, después mezclar los ingredientes que se descomponen fácilmente bajo calor (agente de reticulación, acelerador de reticulación, etc.) a una temperatura a la que no se produce la descomposición y en poco tiempo.

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

#### Caucho reticulado

El caucho reticulado de la presente invención se obtiene reticulando la composición de caucho de nitrilo reticulable mencionada anteriormente.

40 Cuando se reticula la composición de caucho de nitrilo reticulable, se utiliza una máquina conformadora correspondiente a la forma del artículo conformado (caucho reticulado) que se produce, por ejemplo, una extrusora, una máquina de moldeo por inyección, un compresor, rodillos, etc. para conformar la composición, y después se obliga a una reacción de reticulación a fijar 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, preferiblemente de 25 a 120 °C. La temperatura de reticulación es usualmente de 100 a 200 °C, preferiblemente de 130 a 190 °C, mientras que el tiempo de reticulación es usualmente de 1 minuto a 24 horas, preferiblemente de 2 minutos a 1 hora.

50 Dependiendo de la forma, tamaño, etc., el caucho reticulado a veces no está suficientemente reticulado en la parte interior incluso si la superficie está reticulada, de modo que puede calentarse adicionalmente para una reticulación secundaria.

El caucho reticulado obtenido de este modo de la presente invención es un producto reticulado de caucho de nitrilo que no sólo tiene las propiedades inherentes al caucho de nitrilo con excelente resistencia al aceite, sino que también es excelente en la resistencia al agrietamiento del mandril y excelente en la resistencia a la permeación de gasolina, resistencia al frío y resistencia al ozono.

55 Como resultado, la composición de caucho de copolímero de nitrilo, la composición de caucho de nitrilo reticulable y

sus productos reticulados de la presente invención son adecuados para su uso en numerosos campos tales como mangueras de combustible, sellos de combustible, etc. y, además, puede mostrar 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.

5 El caucho reticulado de la presente invención se utiliza adecuadamente como manguera de combustible, etc., fabricando 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 para la capa interior, la capa intermedia y la capa exterior. Como las otras capas del laminado, pueden mencionarse el caucho de nitrilo con un contenido de unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas preferiblemente del 5 al 35 % en peso, más preferiblemente del 18 al 30 % en peso y también caucho que contiene ese caucho de nitrilo y una resina de cloruro de vinilo o resina acrílica, un caucho fluoruro, un caucho de cloropreno, un caucho de hidrina, caucho de polietileno clorosulfonado, caucho acrílico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-propileno, copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho de butilo, caucho de isopreno, caucho natural, copolímero de estireno-butadieno, fluoro-resina, 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, resina de poliéster, etc. Estos pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

20 Además, según 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 tetrabutildifosfonio, benzotriazolato de tetraoctildifosfonio, benzotriazolato de metiltrioctildifosfonio, toliltriazolato de tetrabutildifosfonio, toliltriazolato de tetraoctildifosfonio, y otras sales de fosfonio, sal 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undeceno-7 (sal DBU), sal 1,5-diazabicyclo(4.3.0)-noneno-5 (sal DBN), etc. en una o ambas de las capas que están compuestas por el caucho reticulado de la presente invención y otra capa.

25 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, etc. para formar una forma tubular y luego reticularla para producir una manguera. La composición de caucho de nitrilo reticulado que se forma usando la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención tiene la propiedad de resistencia a las grietas del mandril, por lo que un mandril se usa preferiblemente para la producción. Es decir, la composición de caucho de nitrilo reticulado que se forma usando la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención se conforma en un tubo, se inserta un mandril en el artículo conformado tubular obtenido para fijar la forma, y después el artículo conformado es reticulado.

35 El caucho reticulado de la presente invención es adecuado para envases, juntas, juntas tóricas, sellos de aceite y otros miembros de sellado; mangueras de aceite, mangueras de combustible, mangueras de admisión, mangueras de gas, mangueras de freno, mangueras de refrigerante y otras mangueras; diafragmas; vejigas acumuladoras; botas; etc., y se utiliza particularmente adecuadamente para mangueras. En particular, se utiliza particularmente de manera adecuada para una manguera obtenida conformando la composición de caucho de nitrilo reticulado en un tubo, insertando un mandril para obtener un artículo conformado y reticulando el artículo conformado obtenido.

40 Obsérvese que, como el gas que es transportado por la manguera de gas anterior, pueden mencionarse aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, propano, éter dimetilico, vapor, etc.

## EJEMPLOS

45 A continuación, se mencionarán ejemplos y ejemplos comparativos para explicar específicamente la presente invención. A continuación, a menos que se indique específicamente, las "partes" se basan en el peso. Obsérvese que los ensayos y la evaluación se realizaron como se indica a continuación:

### Viscosidad de Mooney

Se midió el caucho de copolímero de nitrilo (incluyendo también el caso de "caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado") para la viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney de polímero) (ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) en base a JIS K6300.

### 50 Insolubles de metil etil cetona (MEK)

El caucho de copolímero de nitrilo (incluyendo también el caso de "caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado") 1 g se sumergió en 200 ml de metil-etil-cetona, se dejó reposar a 23 °C durante 24 horas y después se filtró usando una malla metálica de malla 80. El filtrado se evaporó a sequedad para solidificarlo. Se pesó el sólido seco residual obtenido (solubles en metil etil cetona: (y)g). Se usó la siguiente fórmula para calcular los insolubles en metil etil cetona.

$$\text{Insolubles de metil etil cetona (\% en peso)} = 100 \times (1-y)/1$$

Propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, elongación, tensión de tracción al 100 %, dureza)

5 La composición de caucho de nitrilo reticulable (incluyendo también el caso de "composición de caucho de nitrilo hidrogenado reticulable") se colocó en un molde vertical de 15 cm, horizontal de 15 cm, de 0,2 cm de profundidad y se presurizó mientras se moldeaba a presión a 160 °C durante 20 minutos para obtener un caucho reticulado en forma de lámina. El caucho reticulado en forma de lámina obtenido se utilizó para perforar una forma de mancuerna n.º 3. La pieza de ensayo se usó para medir la resistencia a la tracción, la elongación, y la tensión de tracción al 100 % del caucho entrecruzado de acuerdo con JIS K6251. Además, se utilizó para medir la dureza del caucho reticulado de acuerdo con JIS K6253 usando un probador de dureza Durometer tipo A.

Coeficiente de permeación de la gasolina

10 Se preparó caucho reticulado en forma de lámina similar al que se usó para la evaluación de las propiedades físicas normales anteriores. Como fuelóleo, se utilizó "uno compuesto por isoctano, tolueno y etanol mezclados en una relación en peso de 2:2:1". Se usó el procedimiento de la cubeta de aluminio para medir el coeficiente de permeación de la gasolina. Específicamente, se llenó una cubeta de aluminio de 100 ml de volumen con el fuelóleo anterior de 50 ml. El caucho reticulado en forma de lámina obtenido se colocó sobre éste para taparlo, después se usaron sujeciones para ajustar el área por la cual el caucho reticulado en forma de lámina separaba el interior y el exterior de la cubeta de aluminio a 25,50 cm<sup>2</sup>. Además, se dejó reposar la cubeta de aluminio en un tanque a temperatura constante de 23 °C y se midió el peso de seis días y siete días después del comienzo de la medición, y la cantidad de permeación de gasolina se calculó a partir de la diferencia (pérdida de peso) (unidades: g·mm/m<sup>2</sup>·día).

20 Obsérvese que, cuanto menor sea el coeficiente de permeación de gasolina en valor, mejor.

Temperatura de fragilización

Utilizando un caucho reticulado en forma de lámina similar al que se usó para la evaluación de las propiedades físicas normales anteriores, se midió la temperatura de fragilización de acuerdo con JIS K6261.

Cuanto menor es la temperatura de fragilización, mejor es la resistencia al frío.

25 Prueba de resistencia al ozono

Utilizando un caucho reticulado en forma de lámina similar al que se usó para la evaluación de las propiedades físicas normales anteriores, se realizó un ensayo de resistencia al ozono de acuerdo con JIS K6259 en condiciones de una temperatura de 40 °C, una concentración de ozono de 50 pphm y estiramiento del 30 % durante 72 horas. Se examinó el estado superficial de la muestra después de la prueba para evaluar la resistencia al ozono. La evaluación se realizó en base a lo siguiente.

B (bueno):No se observan grietas.

M (malo):Se observan grietas.

Resistencia al agrietamiento del mandril

35 Se utilizó una extrusora para extruir una composición de caucho de nitrilo reticulable (incluyendo también el caso de una "composición de caucho de nitrilo hidrogenado reticulable") a un diámetro interior de 4,0 mm y un diámetro exterior de 8,0 mm para obtener un artículo con forma tubular. El artículo de forma tubular obtenido de la composición de caucho de nitrilo reticulable se mantuvo en un horno a 40 °C durante 72 horas, después se sacó y se dejó en reposo a temperatura ambiente (lo que significa 23 °C, lo mismo a continuación), a continuación, el artículo de forma tubular se cortó el artículo a una longitud de 3 cm para preparar una pieza de ensayo. En la punta de un mandril, se dejaron caer dos gotas de un agente de liberación a base de silicona (nombre de producto "Sebasol 2200", fabricado por Ipposha), y luego se insertó el mandril en la pieza de ensayo. El agente de liberación se hizo extender uniformemente sobre la pared interior de la pieza de ensayo y se eliminó el exceso de agente de liberación. A continuación, la pieza de ensayo se mantuvo a 40 °C durante 24 horas, después se mantuvo en un horno a 150 °C durante 30 minutos para reticularlo. La pieza de ensayo se devolvió a temperatura ambiente, después se extrajo el mandril para separar el mandril y obtener una pieza de ensayo de manguera. La pieza de ensayo de manguera obtenida se cortó en la dirección longitudinal (dirección de la longitud de la manguera) mediante un cortador y la circunferencia exterior y la pared interior de la pieza de ensayo de manguera se examinaron visualmente para evaluar la aparición de grietas.

50 Para la evaluación, se insertaron mandriles de diferentes diámetros que difieren en aumentos de 1,0 mm de 5,0 mm a 14,0 mm en tres piezas de ensayo cada vez (piezas de ensayo antes de la inserción del mandril) para expandir el diámetro interior de las piezas de ensayo. Se encontró la tasa de expansión cuando se produjo una grieta en incluso una de las tres piezas de ensayo. Cuanto mayor sea la tasa de expansión a la que se forman las grietas, mejor es la resistencia al agrietamiento del mandril.

**Tasa de expansión (%) [(diámetro externo del mandril (mm)) - (diámetro interno de la pieza de ensayo antes de la inserción del mandril (mm))]/(diámetro interno de la pieza de ensayo antes de la inserción del mandril (mm)) x 100**

Ejemplo de producción 1 (Producción de látex de caucho de copolímero de nitrilo (A1))

- 5 A un recipiente de reacción, se cargaron 240 partes de agua, 75,7 partes de acrilonitrilo y 2,5 partes de dodecilsulfonato sódico (emulsionante) y la temperatura se ajustó a 5 °C. A continuación, se redujo la presión de la fase de vapor y se desaireó completamente el interior, después se añadieron 22 partes de 1,3-butadieno, un iniciador de la polimerización constituido por 0,06 partes de hidroperóxido de p-mentano, 0,02 partes de etilendiamina tetracetato sódico, 0,006 partes de sulfato ferroso (7-hidrato) y 0,06 partes de formaldehído sulfoxilato sódico y un agente de transferencia de cadena constituido por 1 parte de t-dodecil mercaptano para iniciar una reacción de primera fase de la polimerización en emulsión. Después del comienzo de la reacción, el recipiente de reacción se cargó adicionalmente con 1,3-butadieno en 12 partes y 12 partes para una reacción de polimerización de segunda fase y de tercera fase cuando la tasa de conversión de la polimerización con respecto a los monómeros cargados alcanzó el 42 % y el 60 % en peso. Después de esto, se añadieron sulfato de hidroxilamina en 0,3 partes e hidróxido de potasio en 0,2 partes para hacer que la reacción de polimerización se detuviera cuando la tasa de conversión de polimerización con respecto a los monómeros totales cargados alcanzó el 75 % en peso. Después de terminar la reacción, se calentó el contenido del recipiente de reacción a 70 °C y se utilizó destilación con vapor de agua a presión reducida para recuperar los monómeros sin reaccionar para obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A1) (contenido en sólidos del 24 % en peso).
- 20 Parte del látex anterior se muestreó y se coaguló con una gran cantidad de metanol, luego se filtró y se secó para obtener el caucho de copolímero de nitrilo (A1). Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo obtenido (A1) se midieron para determinar <sup>1</sup>H-RMN usando el sistema FT-RMN fabricado por Bruker BioSpin (nombre de producto "AVANCE III 500"), tras lo cual eran unidades de acrilonitrilo del 50 % en peso y unidades de 1,3-butadieno del 50 % en peso. Además, la viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney del polímero) del caucho de copolímero de nitrilo (A1) era de 75 y los insolubles de metil etil cetona (MEK) del caucho copolímero nitrilo (A1) eran del 0 % en peso.
- 25

Ejemplo de producción 2 (Producción de látex de caucho de copolímero de nitrilo (A2))

- 30 Excepto para cambiar los monómeros cargados en la reacción de primera fase de la polimerización en emulsión en el Ejemplo de producción 1 a acrilonitrilo en 78 partes, estireno en 10 partes y 1,3-butadieno en 11,6 partes, añadir adicionalmente al recipiente de reacción 1,3-butadieno en 7 partes, 7 partes, y 7 partes para una reacción de polimerización de segunda fase, tercera fase y cuarta fase cuando las tasas de conversión de polimerización alcanzan el 28 % en peso, el 47 % en peso, y el 60 % en peso, y hacer que la reacción de polimerización se detenga cuando la tasa conversión de polimerización alcanza el 70 % en peso, se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 1 para obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A2) (concentración del contenido en sólidos del 23 % en peso).
- 35

- Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo obtenido (A2) se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, tras lo cual eran unidades de acrilonitrilo al 50 % en peso, unidades de 1,3-butadieno al 40 % en peso, y unidades de estireno al 10 % en peso. Además, la viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney del polímero) del caucho de copolímero de nitrilo (A2) era de 73, mientras que los insolubles de metil etil cetona (MEK) del caucho copolímero nitrilo (A2) eran del 0 % en peso.
- 40

Ejemplo de producción 3 (Producción de látex de caucho de copolímero de nitrilo (A3))

- 45 Excepto para cambiar los monómeros cargados en la reacción de primera fase de la polimerización en emulsión en el Ejemplo de producción 1 a acrilonitrilo en 75,7 partes, 2-vinilpiridina en 2,2 partes y 1,3-butadieno en 22 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 1 para obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A3) (contenido en sólidos: 24 % en peso).

- Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo obtenido (A3) se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, tras lo cual eran unidades de acrilonitrilo al 50 % en peso, unidades de 1,3-butadieno al 48 % en peso, y unidades de 2-vinil piridina al 2 % en peso. Además, la viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney del polímero) del caucho de copolímero de nitrilo (A3) era de 73, mientras que los insolubles de metil etil cetona (MEK) del caucho copolímero nitrilo (A3) eran del 0 % en peso.
- 50

Ejemplo de producción 4 (Producción de látex de caucho de copolímero de nitrilo (A4))

- 55 Excepto para cambiar los monómeros cargados en la reacción de primera fase de la polimerización en emulsión en el Ejemplo de producción 1 a acrilonitrilo en 78 partes, trimetacrilato de trimetilolpropano en 0,4 partes y 1,3-butadieno en 21,6 partes, añadir adicionalmente al recipiente de reacción 1,3-butadieno en 13,5 partes, y 13 partes para una reacción de polimerización de segunda fase y tercera fase cuando las tasas de conversión de polimerización alcanzan el 36 % en peso y el 53 % en peso, y hacer que la reacción de polimerización se detenga cuando la tasa conversión de polimerización alcanza el 70 % en peso, se sigue el mismo procedimiento que en el



Ejemplo de producción 1 para obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A4) (concentración del contenido en sólidos del 22 % en peso).

5 Parte del látex anterior se muestreó y se coaguló con una gran cantidad de metanol, luego se filtró y se secó para obtener el caucho de copolímero de nitrilo (A4). Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo obtenido (A4) se midieron para determinar <sup>1</sup>H-RMN usando el sistema FT-RMN fabricado por Bruker BioSpin (nombre de producto "AVANCE III 500"), tras lo cual eran unidades de acrilonitrilo del 50 % en peso y unidades de 1,3-butadieno: 50 % en peso. Además, el caucho de copolímero de nitrilo (A4) tenía insolubles de metil etil cetona (MEK) del 72 % en peso.

#### Ejemplo de producción 5 (Producción de látex de caucho de copolímero de nitrilo (A5))

10 Excepto para cambiar los monómeros cargados en la reacción de primera fase de la polimerización en emulsión en el Ejemplo de producción 1 a acrilonitrilo en 75 partes, estireno el 17 partes, trimetacrilato de trimetilolpropano en 0,4 partes y 1,3-butadieno en 7,6 partes, añadir adicionalmente al recipiente de reacción 1,3-butadieno en 9 partes, y 9 partes para una reacción de polimerización de segunda fase y tercera fase cuando las tasas de conversión de polimerización alcanzan el 45 % en peso y el 60 % en peso, y hacer que la reacción de polimerización se detenga cuando la tasa conversión de polimerización alcanza el 70 % en peso, se sigue el mismo procedimiento que en el  
15 Ejemplo de producción 1 para obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A5) (concentración del contenido en sólidos del 23 % en peso).

20 Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo obtenido (A5) se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 4, tras lo cual eran unidades de acrilonitrilo al 50 % en peso, unidades de 1,3-butadieno al 30 % en peso, y unidades de estireno al 20 % en peso. Además, los insolubles de metil etil cetona (MEK) del caucho de copolímero de nitrilo (A5) fueron el 72 % en peso.

#### Ejemplo de producción 6 (Producción de caucho de copolímero de nitrilo (A6))

25 Excepto para cambiar los monómeros cargados en la reacción de primera fase de la polimerización en emulsión en el Ejemplo de producción 1 a acrilonitrilo en 77,2 partes, estireno en 9,8 partes, trimetacrilato de trimetilolpropano en 0,4 partes, 1,3-butadieno en 10,3 partes, y 2-vinil piridina en 2.3 partes, añadir adicionalmente al recipiente de reacción 1,3-butadieno en 7 partes, 7 partes, y 7 partes para una reacción de polimerización de segunda fase, tercera fase y cuarta fase cuando las tasas de conversión de polimerización alcanzan el 28 % en peso, el 47 % en peso, y el 60 % en peso, y hacer que la reacción de polimerización se detenga cuando la tasa conversión de polimerización alcanza el 70 % en peso, se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 1 para  
30 obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A6) (concentración del contenido en sólidos del 23 % en peso).

35 Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo obtenido (A6) se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 4, tras lo cual eran unidades de acrilonitrilo al 50 % en peso, unidades de 1,3-butadieno al 38 % en peso, unidades de estireno al 10 % en peso, y unidades de 2-vinil piridina al 2 % en peso. Además, los insolubles de metil etil cetona (MEK) del caucho de copolímero de nitrilo (A6) fueron el 71 % en peso.

#### Ejemplo de producción 7 (Producción de látex de caucho de copolímero de nitrilo (A7))

40 Excepto para cambiar los monómeros cargados en la reacción de primera fase de la polimerización en emulsión en el Ejemplo de producción 1 a acrilonitrilo en 23,2 partes, y 1,3-butadieno en 74 partes, añadir adicionalmente al recipiente de reacción acrilonitrilo en 4 partes, y 2,8 partes para una reacción de polimerización de segunda fase y tercera fase cuando las tasas de conversión de polimerización alcanzan el 38 % en peso y el 60 % en peso, y hacer que la reacción de polimerización se detenga cuando la tasa conversión de polimerización alcanza el 75 % en peso, se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 1 para obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A7) (contenido en sólidos del 24 % en peso).

45 Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo obtenido (A7) se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, tras lo cual eran unidades de acrilonitrilo al 30 % en peso y unidades de 1,3-butadieno al 70 % en peso. Además, la viscosidad de Mooney (viscosidad de Mooney del polímero) del caucho de copolímero de nitrilo (A7) era de 69, mientras que los insolubles de metil etil cetona (MEK) del caucho copolímero nitrilo (A7) eran del 0 % en peso.

#### Ejemplo de producción 8 (Producción de látex de caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado (A8))

50 Usando un látex del caucho de copolímero de nitrilo (A1) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 1 y añadiendo al reactor un catalizador de paladio (solución mixta de solución de acetona y acetato de paladio al 1% en peso y peso equivalente de agua intercambiada con iones) para dar un contenido de paladio de 1000 ppm con respecto al peso de caucho seco que está contenido en el látex, se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3 MPa y a una temperatura de 50 °C durante 6 horas para obtener un látex del caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado (A8).  
55

Las relaciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado obtenido (A8) se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, tras lo cual eran unidades monoméricas de acrilonitrilo al 50 % en peso y unidades de 1,3-butadieno al 50 % en peso (incluyendo también partes hidrogenadas). Además, la viscosidad Mooney (viscosidad Mooney del polímero) del caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado (A8) era de 155, el valor de yodo era de 20, y los insolubles de metil etil cetona (MEK) eran del 4 % en peso.

#### Ejemplo de producción 9 (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 de potasio. El recipiente se redujo en presión y se desgasificó repetidamente dos veces, y después se cargó con 100 partes de cloruro de vinilo. La mezcla se agitó mientras se calentaba a 47 °C para su polimerización en emulsión. Después de que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 90 %, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente para eliminar los monómeros sin reaccionar. El látex de resina de cloruro de vinilo obtenido tenía una concentración del 41 % en peso. El tamaño de partícula medio de la resina de cloruro de vinilo era de 0,3 µm, el grado de polimerización medio de JIS K6721 era de 1.300, y la temperatura de transición vítrea era de 80 °C.

#### Ejemplo 1

El látex del caucho de copolímero de nitrilo (A1) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 1 se agitó en el recipiente mientras se añadía y se mezclaba, se convirtió en contenido sólido, 65 partes del látex de la resina de cloruro de vinilo que se obtuvo en el Ejemplo de producción 9 con respecto a 100 partes de contenido sólido del látex del caucho de copolímero de nitrilo (A1) (cantidad de caucho de copolímero de nitrilo), para obtener una composición de látex del caucho de copolímero de nitrilo. Además, la composición de látex obtenida del caucho de copolímero de nitrilo se vertió mientras se agitaba en una solución acuosa que contenía cloruro de calcio (coagulante) en una cantidad del 4 % en peso con respecto a la cantidad de caucho de copolímero de nitrilo (A1) en la composición de látex mientras se añadía adecuadamente ácido sulfúrico diluido al 10 % para ajustar el pH para dar un pH de la solución acuosa durante la solidificación de 2 para producir migas que están compuestas por caucho de copolímero de nitrilo (A1) y resina de cloruro de vinilo.

Además, las migas obtenidas se separaron por filtración y se aclararon, después se secaron al vacío a 60 °C. A continuación, se usó una mezcladora Banbury para mezclar las migas secas anteriores y un estabilizador (nombre de producto "Alcamizer", fabricado por Kyowa Chemical) en 2 partes hasta que la temperatura se convirtió en 180 °C. Además, esta mezcla se transfirió a rodillos para enfriarla, y de nuevo se utilizó una mezcladora Banbury para añadir un plastificante constituido por adipato de di(metoxitrietoxti) (compuesto de la fórmula (2) donde a = 4, b = 4, c = 0, y d = 0) en 60 partes, negro de humo MT (nombre del producto "Thermax Medium Thermal Carbon Black N990", fabricado por CANCARB) en 35 partes, auxiliar de reticulación constituido por blanco de cinc en 7 partes, y ácido esteárico en 1,5 partes con respecto a 100 partes del caucho de copolímero de nitrilo (A1) y se mezclaron a 50 °C. Además, esta mezcla se transfirió a rodillos donde se añadieron un agente de reticulación constituido por azufre de malla 325 en 0,8 partes y disulfuro de tetrametiluram (nombre del producto "Noccelar TT", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial) en 2,5 partes y N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida (nombre del producto "Noccelar CZ", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, acelerador de reticulación) en 2,5 partes y se amasaron a 50 °C para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable.

La composición de caucho de nitrilo reticulable obtenida se reticuló para obtener caucho reticulado. Esto se evaluó para determinar las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, elongación, tensión de tracción al 100 %, dureza), coeficiente de permeación de la gasolina, temperatura de fragilización, resistencia al ozono, y resistencia al agrietamiento del mandril. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplos 2 a 6

Excepto por el uso en lugar del caucho de copolímero de nitrilo (A1), el caucho de copolímero de nitrilo (A2) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 2 (Ejemplo 2), el caucho de copolímero de nitrilo (A3) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 3 (Ejemplo 3), el caucho de copolímero de nitrilo (A4) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 4 (Ejemplo 4), el caucho de copolímero de nitrilo (A5) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 5 (Ejemplo 5), y el caucho de copolímero de nitrilo (Ejemplo 6) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 6 (Ejemplo 6), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 7

Una carga inorgánica en capas constituida por bentonita refinada (nombre de producto "Bengel HV", fabricado por Hojun, relación de aspecto: 295): en 100 partes se añadió a agua destilada en 1995 partes en presencia de poliacrilato de sodio en 5 partes y se agitó fuertemente para obtener una dispersión acuosa de carga inorgánica en capas con una concentración de contenido de sólidos al 5 %.

Además, el látex del caucho de copolímero de nitrilo (A3) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 3 se agitó en el recipiente mientras se añadía y se mezclaba una dispersión acuosa del látex de la resina de cloruro de vinilo que se obtuvo en el Ejemplo de producción 9 (resina de cloruro de vinilo en 65 partes) y la dispersión acuosa de carga inorgánica en capas que se preparó anteriormente (20 partes de carga inorgánica en capas) con respecto a 100 partes de contenido sólido del látex del caucho de copolímero de nitrilo (A3) (cantidad de caucho de copolímero de nitrilo) para obtener una composición de látex de caucho de copolímero de nitrilo. Además, la composición de látex de caucho de copolímero de nitrilo obtenida se vertió en una solución acuosa que contiene cloruro de calcio (coagulante) en una cantidad del 4 % en peso con respecto a la cantidad de caucho de copolímero de nitrilo (A3) en la composición de látex, mientras se añadía adecuadamente ácido sulfúrico diluido al 10 % para ajustar el pH para dar un pH de la solución acuosa durante la solidificación de 2 para producir migas compuestas por el caucho de copolímero de nitrilo (A3), resina de cloruro de vinilo y carga inorgánica en capas.

Además, las migas obtenidas se separaron por filtración, se aclararon y después se secaron al vacío a 60 °C. A continuación, se usó una mezcladora Banbury para mezclar las migas secas anteriores y un estabilizador (nombre de producto "Alcamizer", fabricado por Kyowa Chemical) en 2 partes hasta que la temperatura alcanzó 180 °C. Además, esta mezcla se transfirió a rodillos para enfriarla, y de nuevo se utilizó una mezcladora Banbury para añadir un plastificante constituido por adipato de di(metoxitrietoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 60 partes, negro de humo MT (nombre de producto "Thermax Medium Thermal Carbon Black N990", fabricado por CANCARB) en 35 partes, un agente de acoplamiento constituido por 0,5 partes de  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, un compuesto de glicol constituido por polietilenglicol (nombre del producto: Polietilenglicol 4.000, fabricado por Wako Pure Chemicals Industries, peso molecular medio 3.000) en 1,5 partes, un auxiliar de reticulación constituida por 7 partes de blanco de cinc, y ácido esteárico en 1,5 partes con respecto a 100 partes de caucho de copolímero de nitrilo (A3) y se mezclaron a 50 °C. Además, esta mezcla se transfirió a rodillos en los que un agente de reticulación constituido por azufre de malla 325 en 0,8 partes y disulfuro de tetrametiluram (nombre del producto "Noccelar TT", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial) en 2,5 partes y N-ciclohexil-2-benzotiazolisulfenamida (nombre del producto "Noccelar CZ", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, acelerador de reticulación) en 2,5 partes se añadieron y se amasaron a 50 °C para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable.

Excepto por el uso de la composición de caucho de nitrilo reticulable obtenida, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### 30 Ejemplos 8 a 11

Excepto para usar, como el plastificante, en lugar de adipato de di(metoxitrietoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 60 partes, respectivamente adipato de (metoxitrietoxietil)(metoxitetraetoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 5$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 60 partes (Ejemplo 8), adipato de di(metoxitetraetoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 5$ ,  $b = 5$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 60 partes (Ejemplo 9), adipato de (butoxitrietoxietil)(pentoxitetraetoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 5$ ,  $c = 3$ , y  $d = 4$ ) en 60 partes (Ejemplo 10), y adipato de (pentoxitrietoxietil)(pentoxitetraetoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 5$ ,  $c = 4$ , y  $d = 4$ ) en 60 partes (Ejemplo 11), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### 40 Ejemplo 12

Excepto para usar, como el plastificante, en lugar de adipato de di(metoxitrietoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 60 partes, adipato de (metoxitrietoxietil)(metoxitetraetoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 5$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 35 partes y adipato de di(butoxietoxietilo) (plastificante fuera de la fórmula (1)) en 25 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplos comparativos 1 a 2

Excepto para usar, como el plastificante, en lugar de adipato de di(metoxitrietoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 60 partes, respectivamente adipato de di(butoxietoxietilo) en 60 partes (Ejemplo comparativo 1) y ftalato de di-2-etilhexilo en 60 partes (Ejemplo comparativo 2), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar composiciones de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarlos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ha de apreciarse que, el adipato de di(butoxietoxietilo) está compuesto por la fórmula (1) en la que  $R^1$  es un grupo alquileo que tiene 4 átomos de carbono,  $R^2$  y  $R^3$  son grupos alquileo que tienen 2 átomos de carbono, y  $a = 2$ ,  $b = 2$ ,  $c = 3$ , y  $d = 3$ , por lo que no está dentro de un plastificante (C) de fórmula (1). Además, ftalato de di-2-etilhexilo también tiene un grupo fenileno que tiene 6 átomos de carbono como un grupo correspondiente a  $R^1$  de fórmula (1) y no está dentro del plastificante (C) que se expresa por la fórmula (1).

Ejemplo comparativo 3

Excepto sin usar el plastificante constituido por adipato de di(metoxitrietoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplo comparativo 4

Excepto para usar, en lugar del caucho de copolímero de nitrilo (A1), el caucho de copolímero de nitrilo (A7) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 7, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplo 13

Excepto para usar, en lugar del caucho de copolímero de nitrilo (A1), el caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado (A8) que se obtuvo en el Ejemplo de producción 8, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

15 Ejemplo comparativo 5

Excepto para usar, como el plastificante, en lugar de adipato de di(metoxitrietoxietilo) (compuesto de fórmula (2) donde  $a = 4$ ,  $b = 4$ ,  $c = 0$ , y  $d = 0$ ) en 60 partes, adipato de di(butoxietoxietilo) (plastificante fuera de la fórmula (1)) en 60 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 13 para preparar una composición de caucho reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarlo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

		Ejemplo													Ej. Comp.			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	
Caucho de copolímero de nitrilo	Unidades de acrilonitrilo (a1) (% en peso)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A3	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A7	
	Unidades de 1,3-butadieno (a2) (% en peso)	50	40	48	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	30	
	Unidades de 2-vinilpiridina (a3) (% en peso)	-	-	2	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Unidades de estireno (a4) (% en peso)	-	10	-	-	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Insolubles MEK (% en peso)	0	0	0	72	72	71	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Plastificante de fórmula (1) (incluyendo los que se encuentran en la fórmula (2))																		
Composición	R <sup>1</sup>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	a	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	b	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	d	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	R <sup>2</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
R <sup>3</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	

(continuación)

Formulación de composición de caucho de copolímero de nitrilo																
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Caucho de copolímero de nitrilo (parte)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Resina de cloruro de vinilo (parte)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
Plastificante de fórmula (1)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Plastificante																
Adipato de di(butoxiacetilo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ftalato de di(2-etilhexilo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-
Carga inorgánica en capas (parte)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Resistencia a la tracción (MPa)	13,6	16,2	14,1	15,6	15,8	16,4	17,2	13,6	13,8	14,4	14,6	13,2	12,7	11,6	16,3	13,5
Elongación (%)	500	470	490	470	440	460	400	510	500	490	470	490	510	470	330	510
Tensión a la tracción al 100 % (MPa)	2,2	2,4	2,3	2,3	2,7	2,5	2,7	2,2	2,3	2,4	2,4	2,1	1,8	2,4	6,8	1,3
Dureza (Duro-A)	60	65	61	62	69	66	69	59	60	61	61	60	59	62	78	52
Coefficiente de permeación de la gasolina (g•mm/m <sup>2</sup> •día)	158	116	154	143	103	110	108	160	162	161	171	150	138	137	135	453
Temperatura de fragilización (°C)	-27	-26	-27	-25	-22	-25	-24	-26	-26	-25	-25	-29	-30	-21	-7	-45
Resistencia al ozono	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
Resistencia al agrietamiento del mandril (%)	250<	250<	250<	225	200	200	225	250<	250<	250<	250<	225	150	150	100	200

(Nota) En la tabla, "250<" reivindica una tasa de expansión (resistencia al agrietamiento del mandril) del 250 % o más.

Tabla 2

				Ejemplo	Ej. Comp.
				13	5
Caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado				A8	A8
Composición	Unidades de acrilonitrilo (a1)	(% en peso)	50	50	
	Unidades de 1,3-butadieno (a2)	(% en peso)	50	50	
	Unidades de 2-vinil piridina (a3)	(% en peso)	-	-	
	Unidades de estireno (a4)	(% en peso)	-	-	
Insolubles MEK		(% en peso)	4	4	
Valor de yodo			20	20	
Plastificante de fórmula (1) (incluyendo los que se encuentran en la fórmula (2))					
Composición	R <sup>1</sup>			4	-
	a			4	-
	b			4	-
	c			0	-
	d			0	-
	R <sup>2</sup>			2	-
	R <sup>3</sup>			2	-
Formulación de composición de caucho de copolímero de nitrilo					
Caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado			(parte)	100	100
Resina de cloruro de vinilo			(parte)	65	65
Plastificante	Plastificante de fórmula (1)		(parte)	60	-
	Adipato de di(butoxietoxietilo)		(parte)	-	60
	Ftalato de di(2-etilhexilo)		(parte)	-	-
Carga inorgánica en capas			(parte)	-	-
Resistencia a la tracción (MPa)				19,8	18,3
Elongación (%)				550	560
Tensión a la tracción al 100 % (MPa)				3,4	2,9
Dureza (Duro-A)				63	62
Coeficiente de permeación de la gasolina (g·mm/m <sup>2</sup> ·día)				171	153
Temperatura de fragilización (°C)				-40	-44
Resistencia al ozono				G	G
Resistencia al agrietamiento del mandril (%)				250<	150
(Nota) En la tabla, "250<" indica una tasa de expansión (resistencia al agrietamiento del mandril) del 250 % o más.					

A partir de las Tablas 1 y 2, cuando se usa una composición de caucho de copolímero de nitrilo que satisface los requisitos de la presente invención, es posible obtener una excelente resistencia al agrietamiento del mandril y dar el

caucho reticulado que es excelente en cuanto a resistencia a la permeación de la gasolina, resistencia al frío, propiedades en estado normal, y resistencia al ozono (Ejemplos 1 a 13).

5 A diferencia de esto, cuando se usa una composición de caucho de copolímero de nitrilo que usa un plastificante que no está dentro de la fórmula (1) y, por lo tanto, no satisface los requisitos de la presente invención, disminuye en cuanto a resistencia al agrietamiento del mandril (Ejemplos comparativos 1 y 2).

Además, cuando se usa una composición de caucho de copolímero de nitrilo que no usa un plastificante, por lo que no satisface los requisitos de la presente invención, se vuelve inferior en cuanto a resistencia al frío y resistencia al agrietamiento del mandril como resultado (Ejemplo comparativo 3).

10 Además, cuando se usa caucho de copolímero de nitrilo con un contenido total de las unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) y las unidades de monómero de vinilo aromático (a2) que es demasiado pequeño y, por lo tanto, no satisface los requisitos del presente invento, se vuelve inferior en cuanto a resistencia a la permeación de gasolina como resultado (Ejemplo comparativo 4).

15 Además, en el caso de usar caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado, cuando se usa un plastificante que no está dentro de la fórmula (1) y, por lo tanto, no satisface los requisitos de la presente invención, se vuelve inferior en cuanto a resistencia al agrietamiento del mandril como resultado (Ejemplo comparativo 5).



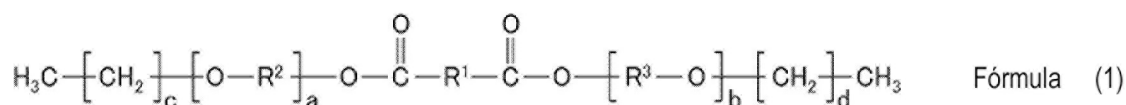
## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de caucho de copolímero de nitrilo que contiene

un caucho de copolímero de nitrilo (A) que contiene unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas (a1) del 35 al 85 % en peso, unidades de monómero de dieno conjugado que pueden estar al menos parcialmente hidrogenadas (a2) del 15 al 65 % en peso, unidades de monómero catiónicas (a3) del 0 al 30 % en peso, y unidades de monómero de vinilo aromático (a4) del 0 al 50 % en peso, siendo el contenido total de dichas unidades de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (a1) y dichas unidades de monómero de vinilo aromático (a4) del 35 al 85 % en peso,

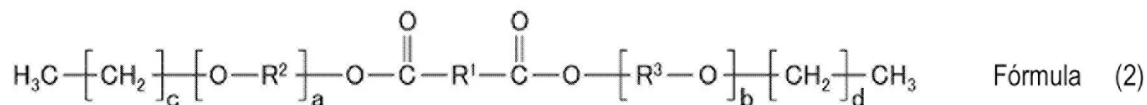
una resina de cloruro de vinilo (B), y

un plastificante (C) que se expresa mediante la siguiente fórmula general (1).



(en la fórmula,  $\text{R}^1$  es un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, "a" y "b" son respectivamente, independientemente, números enteros de 3 a 11, "c" y "d" son respectiva, independientemente, números enteros de 0 a 8, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son respectiva, independientemente, grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono).

- 2.- La composición de caucho de copolímero de nitrilo definida en la reivindicación 1, en la que dicho plastificante (C) es uno que se expresa mediante la siguiente fórmula general (2).



(en la fórmula,  $\text{R}^1$  es un grupo alquileo que tiene 4 átomos de carbono, "a" y "b" son respectivamente, independientemente, números enteros de 4 a 5, "c" y "d" son respectivamente, independientemente, números enteros de 0 a 4, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son respectivamente, independientemente, grupos alquileo que tienen de 2 átomos de carbono).

- 3.- La composición de caucho de copolímero de nitrilo definida en la reivindicación 1 o 2, en la que el contenido de dicha resina de cloruro de vinilo (B) es de 1 a 150 partes en peso y un contenido de dicho plastificante (C) es de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicho caucho de copolímero de nitrilo (A).

- 4.- La composición de caucho de copolímero de nitrilo definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación de contenido de dichas unidades monoméricas catiónicas (a3) en dicho caucho de copolímero de nitrilo (A) es del 0,1 al 20 % en peso.

- 5.- La composición de caucho de copolímero de nitrilo definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la relación de contenido de dichas unidades monoméricas de vinilo aromático (a4) en dicho caucho de copolímero de nitrilo (A) es del 1 al 30 % en peso.

- 6.- La composición de caucho de copolímero de nitrilo definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho caucho de copolímero de nitrilo (A) contiene insolubles de metil etil cetona del 0,5 al 90 % en peso.

- 7.- La composición de caucho de copolímero de nitrilo definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, contiene además una carga inorgánica en capas (D) con una relación de aspecto de 30 a 2.000 en 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicho caucho de copolímero de nitrilo (A).

- 8.- Una composición de caucho de nitrilo reticulable que contiene la composición de caucho de copolímero de nitrilo definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un agente de reticulación.

- 9.- Un caucho reticulado obtenido por reticulación de la composición de caucho de nitrilo reticulable definida en la reivindicación 8.

- 10.- Una manguera obtenida conformando la composición de caucho de nitrilo reticulable definida en la reivindicación 8 en un tubo, insertando un mandril para obtener un elemento conformado, y reticulando el elemento conformado.