

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 665**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/02** (2006.01)  
**C08L 1/02** (2006.01)  
**C08L 15/00** (2006.01)  
**C08L 27/06** (2006.01)  
**C08L 33/06** (2006.01)  
**C08K 7/02** (2006.01)  
**C08F 220/44** (2006.01)  
**C08L 33/20** (2006.01)  
**C08F 236/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/JP2013/084018**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14098168**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13865172 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2937382**

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

30 Prioridad:

**21.12.2012 JP 2012278939**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TSUKADA, AKIRA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 654 665 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

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho de copolímero de nitrilo que proporciona caucho reticulado que tiene una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes.

**Técnica antecedente**

10 En el pasado, el caucho que contiene unidades monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas y unidades monoméricas de dieno conjugado o unidades monoméricas de olefina (caucho de copolímero de nitrilo) se ha conocido como un caucho que tiene una excelente resistencia al aceite. Su producto reticulado se usa principalmente como materiales para mangueras de combustible, sellos, empaquetaduras, sellos de aceite y diversos otros productos de caucho que se usan en relación con los aceites en aplicaciones de automóviles.

15 Por otra parte, en los últimos años, debido a las crecientes actividades mundiales para proteger el medio ambiente, se están realizando esfuerzos para reducir la cantidad de evaporación de gasolina y de otros combustibles a la atmósfera. En Japón también, no solo se busca resistencia a la tracción y otras características mecánicas en las mangueras de combustible, los sellos, las empaquetaduras y en otras aplicaciones, sino que se busca también una resistencia a la permeación de gasolina mucho mejor.

20 Por el contrario, el documento de patente 1 divulga una composición de caucho de copolímero de nitrilo que proporciona un producto reticulado que tiene una resistencia a la permeación de gasolina mejorada, una composición de caucho de copolímero de nitrilo que contiene un caucho de copolímero de nitrilo que tiene del 10 al 65% en peso de unidades monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, del 15 al 89,9% en peso de unidades de dieno conjugado y del 0,1 al 20% en peso de unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes y una carga inorgánica con forma plana con una relación de aspecto de 30 a 2.000.

25 Sin embargo, en la técnica de este documento de patente 1, para fabricar el caucho reticulado obtenido con una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes, cuando se prepara la composición de caucho de copolímero de nitrilo, es necesario mezclar el caucho de copolímero de nitrilo y la carga inorgánica con forma plana en el estado de una dispersión acuosa. Existía el problema de que el procedimiento de producción era, por lo tanto, problemático. Por esta razón, desde el punto de vista de optimizar o simplificar el procedimiento de producción, se ha buscado una composición de caucho de copolímero de nitrilo que pueda proporcionar caucho reticulado con una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes incluso cuando se mezclan directamente un caucho de copolímero de nitrilo y una carga con forma plana a ser incluida en el caucho de copolímero de nitrilo directamente en estado seco.

**Documentos de la técnica anterior**Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa N° 2009-235304A

**Sumario de la invención**Problema a resolver por la invención

40 La presente invención se realizó teniendo en cuenta dicha situación actual y tiene como objeto la provisión de una composición de caucho de copolímero de nitrilo que pueda proporcionar caucho reticulado con una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes. En particular, la presente invención tiene como objeto la provisión de una composición de caucho de copolímero de nitrilo que puede producirse mediante un mezclado en estado seco y que proporcione caucho reticulado con una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes.

Medios para resolver los problemas

45 Los inventores se implicaron en una investigación en profundidad para conseguir el objeto anterior y, como resultado, descubrieron que el objeto anterior puede conseguirse mediante una composición de caucho de copolímero de nitrilo que contiene un caucho de copolímero de nitrilo que tiene unidades monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas, unidades monoméricas de dieno conjugado, y unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes en una proporción predeterminada y partículas de celulosa planas con una relación de aspecto de 30 a 600 y, de esta manera, completaron la presente invención.

5 Es decir, según la presente invención, se proporciona una composición de caucho de copolímero de nitrilo que contiene un caucho (A) de copolímero de nitrilo que contiene del 15 al 80% en peso de unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas, del 20 al 85% en peso de unidades (a2) monoméricas de dieno conjugado, y del 0 al 30% en peso de unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3), y partículas (B) de celulosa, planas, con una relación de aspecto de 30 a 600, en las que un contenido de las partículas (B) de celulosa, planas, es de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo.

Preferentemente, una relación del contenido de las unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3) es del 0,1 al 30% en peso en el caucho (A) de copolímero de nitrilo.

10 Preferentemente, el caucho (A) de copolímero de nitrilo es un caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado en el que al menos parte de las partes de enlace carbono-carbono insaturado está hidrogenada.

Preferentemente, la composición de caucho de copolímero de nitrilo comprende además de 10 a 150 partes en peso de una resina de cloruro de vinilo y/o una resina acrílica con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo.

15 Preferentemente, las partículas (B) de celulosa, planas, tienen un tamaño de partícula promedio volumétrico de 0,05 a 100  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, la composición de caucho de copolímero de nitrilo se obtiene mezclando 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo y de 1 a 200 partes en peso de partículas (B) de celulosa, planas, en un estado seco.

Además, según la presente invención, se proporciona una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable obtenida añadiendo un agente de reticulación a la composición de caucho de copolímero de nitrilo anterior.

20 Además, según la presente invención, se proporciona caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable anterior.

El caucho reticulado de la presente invención es preferentemente una manguera, un sello, una empaquetadura o una junta.

### Efectos de la invención

25 Según la presente invención, se proporcionan una composición de caucho de copolímero de nitrilo que proporciona caucho reticulado con una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes y caucho reticulado que se obtiene mediante la reticulación de la composición anterior y que tiene las características indicadas anteriormente. En particular, según la presente invención, se proporcionan una composición de caucho de copolímero de nitrilo que puede producirse mediante mezclado en estado seco y que proporciona caucho reticulado con una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes y caucho reticulado que se obtiene mediante la reticulación de la composición indicada anteriormente y que tiene las características indicadas anteriormente.

### Descripción de las realizaciones

#### Composición de caucho de copolímero de nitrilo

35 La composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención es una composición de un caucho de copolímero de nitrilo que contiene un caucho (A) de copolímero de nitrilo que contiene del 15 al 80% en peso de unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas, del 20 a 85% en peso de unidades (a2) monoméricas de dieno conjugado, y del 0 al 30% en peso de unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3) y partículas (B) de celulosa, planas, con una relación de aspecto de 30 a 600, donde el contenido de las partículas (B) de celulosa, planas, es de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo.

#### Caucho (A) de copolímero de nitrilo

En primer lugar, se explicará el caucho (A) de copolímero de nitrilo usado en la presente invención.

45 El caucho (A) de copolímero de nitrilo usado en la presente invención es un caucho que contiene del 15 al 80% en peso de unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas, del 20 al 85% en peso de unidades (a2) monoméricas de dieno conjugado y del 0 a 30% en peso de unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3).

El monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que forma las unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado

que tenga un grupo nitrilo, pero, por ejemplo, pueden mencionarse acrilonitrilo;  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo,  $\alpha$ -bromoacrilonitrilo y otros  $\alpha$ -halogenoacrilonitrilos; metacrilonitrilo y otros  $\alpha$ -alquilacrilonitrilos; etc. Entre estos también, son preferentes el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. Estos pueden usarse como un solo tipo individualmente o como una pluralidad de tipos juntos.

- 5 La proporción del contenido de las unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas es del 15 al 80% en peso, con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente del 30 al 70% en peso, más preferentemente del 40 al 65% en peso. Si la proporción del contenido de las unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas es demasiado baja, la resistencia al aceite y la resistencia a la permeación de gasolina del caucho reticulado obtenido se deterioran. Por otra parte, si la proporción del contenido es demasiado alta, la resistencia al frío del caucho reticulado obtenido disminuye y la temperatura de fragilización del caucho reticulado obtenido aumenta.

Como el monómero de dieno conjugado que forma las unidades monoméricas de dieno conjugado, son preferentes los monómeros de dieno conjugados que contienen 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, el 1,3-butadieno es preferente. Estos pueden usarse como un solo tipo individual o como una pluralidad de tipos juntos.

- 15 La proporción del contenido de las unidades (a2) monoméricas de dieno conjugado es del 20 al 85% en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente del 29,9 al 69,9% en peso, más preferentemente del 34,7 al 59,7% en peso. Si la proporción del contenido de las unidades (a2) monoméricas de dieno conjugado es demasiado baja, el caucho reticulado obtenido termina con elasticidad gomosa reducida. Por otra parte, si la proporción del contenido es demasiado alta, la resistencia al envejecimiento por calor o la estabilidad química del caucho reticulado obtenido pueden verse afectadas.

- 20 El monómero que forma las unidades monoméricas catiónicas y/o las unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3) no está particularmente limitado, siempre que un monómero que forma las unidades monoméricas que se cargue adicionalmente cuando el polímero obtenido contacta con agua o con una solución acuosa ácida. Como dicho monómero, por ejemplo, como un monómero catiónico, puede mencionarse un monómero que contiene una base de amonio cuaternario. Además, como un monómero capaz de formar cationes, puede mencionarse un monómero que tiene una parte precursora (sustituyente) tal como un grupo amina terciaria que se catióna en una sal de amonio (por ejemplo, clorhidrato de amina o sulfato de amina) cuando contacta con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico u otra solución acuosa ácida.

- 30 Como ejemplos específicos de monómeros catiónicos, pueden mencionarse un cloruro de (met)acriloloxitrimetilamonio [que quiere decir cloruro de acriloloxitrimetilamonio y/o cloruro de metacriloloxitrimetilamonio, lo mismo se aplica a continuación], cloruro de (met)acriloloxihidroxipropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acriloloxitrietilamonio, cloruro de (met)acriloloxidimetilbencil amonio, metilsulfato de (met)acriloloxitrimetilamonio u otro monómero de éster (met)acrílico que contiene una base de amonio cuaternario; cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrilamidopropildimetilbencil amonio u otro monómero de (met)acrilamida que contiene una base de amonio cuaternario; etc.

- 40 Como ejemplos específicos de monómeros capaces de formar cationes, pueden mencionarse 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina u otro monómero de amina cíclica que contiene un grupo vinilo; (met)acrilato de dimetilaminoetil u otro monómero de éster de (met)acrilato que contiene un grupo amino terciario; dimetilaminoetil (met)acrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida u otro monómero de (met)acrilamida que contiene un grupo amino terciario; N-(4-anilino fenil)acrilamida, N-(4-anilino fenil)metacrilamida, N-(4-anilino fenil)cinamida, N-(4-anilino fenil)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina, N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi) anilina, etc.

Estos pueden usarse como tipos únicos individuales o como una pluralidad de tipos combinados.

- 45 Entre los monómeros catiónicos y los monómeros capaces de formar cationes, debido a que el efecto de la presente invención se vuelve mucho más notable, un monómero de amina cíclica que contiene un grupo vinilo, un monómero de éster (met)acrílico que contiene un grupo amino terciario y un monómero de (met)acrilamida que contiene un grupo amino terciario son preferentes, un monómero de amina cíclica que contiene un grupo vinilo y un monómero de acrilamida que contiene un grupo amino terciario son más preferentes, y un monómero de amina cíclica que contiene un grupo vinilo es particularmente preferente.

- 50 Cabe señalar que, como un monómero de amina cíclica que contiene grupos vinilo, las piridinas que contienen grupos vinilo son preferentes, mientras que la 2-vinilpiridina es particularmente preferente.

La proporción del contenido de unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3) es del 0 al 30% en peso con respecto a las unidades monoméricas totales, preferentemente del 0,1 al 30% en peso, más preferentemente del 0,3 al 20% en peso. de manera particularmente preferente del 0,3 al 10% en peso. Al incluir las unidades monoméricas catiónicas y/o las unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3) en los contenidos

anteriores, el caucho reticulado obtenido pasa a tener fácilmente una resistencia a la permeación de gasolina excelente.

Además, el caucho (A) de copolímero de nitrilo usado en la presente invención puede contener, además de las unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas, las unidades (a2) monoméricas de dieno conjugado, y las unidades monoméricas catiónicas y/o las unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3), unidades de otros monómeros capaces de copolimerizarse con los monómeros que forman estas unidades monoméricas. La proporción del contenido de dichas otras unidades monoméricas es preferentemente del 30% en peso o menos con respecto a las unidades monoméricas totales, más preferentemente del 20% en peso o menos, de manera más preferente del 10% en peso o menor.

Como tales, pueden mencionarse otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, fluoroetilviniléter, fluoropropilviniléter, o-(trifluoro)metilestireno, vinilpentafluorobenzoato, difluoroetileno, tetrafluoroetileno y otros compuestos de vinilo que contienen flúor; 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, dicitropentadieno y otros compuestos dieno no conjugados; etileno; propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y otros compuestos de  $\alpha$ -olefina; ácido acrílico, ácido metacrílico y otros ácidos carboxílicos monovalentes  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados; ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico 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 de alquilo de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -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 diciticlohexilo, 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 alcoxilalquilésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados; (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y otros hidroxi alquilésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados; divinilbenceno y otros compuestos de divinilo; di(met)acrilato de etileno, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de etilenglicol y otros ésteres de di(met)acrilato; tri(met)acrilato de trimetilopropano 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-reticulantes; etc.

El caucho de copolímero de nitrilo usado en la presente invención tiene una viscosidad Mooney (en adelante, en la presente memoria, denominada a veces "viscosidad Mooney del polímero") ( $ML_{1+4}$ , 100°C) preferentemente de 3 a 250, más preferentemente de 15 a 180, más preferentemente de 20 a 160. Si el caucho de copolímero de nitrilo tiene una viscosidad Mooney demasiado baja del polímero, el caucho reticulado obtenido es susceptible de tener características de resistencia más pobres. Por otra parte, si es demasiado alta, puede deteriorarse la trabajabilidad.

El caucho de copolímero de nitrilo usado en la presente invención puede producirse mediante la copolimerización de los monómeros que forman el caucho de copolímero de nitrilo anterior. El procedimiento de copolimerización de los monómeros no está particularmente limitado, pero por ejemplo, pueden usarse de manera adecuada el procedimiento de polimerización en emulsión usando dodecibenceno sulfonato de sodio u otro emulsionante para obtener un látex de un copolímero que tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 50 a 1.000 nm, el procedimiento de polimerización por suspensión usando alcohol polivinílico u otro dispersante para obtener una dispersión acuosa de un copolímero que tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,2 a 200  $\mu\text{m}$  (que incluye también el procedimiento de polimerización por microsuspensión), etc. Entre estos también, debido a la facilidad de control de la reacción de polimerización, el procedimiento de polimerización en emulsión es más preferente.

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

Cabe señalar que, a continuación, de manera adecuada, el monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado se denomina "monómero (m1)", el monómero de dieno conjugado se denomina "monómero (m2)" y el monómero que forma las unidades monoméricas catiónicas y/o las unidades monoméricas capaces de formar cationes se denomina "monómero (m3)".

Es decir, el procedimiento de polimerización de una mezcla monomérica que comprende del 15 al 85% en peso del monómero (m1), preferentemente del 30 al 75% en peso, más preferentemente del 40 al 70% en peso, del 15 al 85% en peso de monómero (m2), preferentemente del 24,9 al 69,9%, más preferentemente del 29,7 al 59,7% en peso, y del 0 al 40% en peso del monómero (m3), preferentemente del 0,1 al 20% en peso, más preferentemente del 0,3 al 10% en peso (donde, el total del monómero (m1), monómero (m2) y monómero (m3) es del 100% en peso) mediante polimerización en emulsión, deteniendo la reacción de polimerización cuando la tasa de conversión de polimerización es preferentemente del 50 al 95% en peso, a continuación, si se desea, es preferente eliminar los monómeros sin reaccionar.

Si la cantidad de uso del monómero (m1) usado para el procedimiento de polimerización en emulsión es demasiado pequeña, la resistencia al aceite y la resistencia a la permeación de gasolina del caucho reticulado obtenido se deterioran. 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, la resistencia al frío del caucho reticulado obtenido se deteriora, mientras que si la cantidad de uso del monómero (m2) es demasiado grande, la resistencia a la permeación de gasolina del caucho reticulado obtenido tiende a deteriorarse. Además, usando el monómero (m3) en el intervalo indicado anteriormente, la resistencia a la permeación de gasolina del caucho reticulado obtenido puede mejorarse adicionalmente.

5 Cabe señalar que, si la tasa de conversión de polimerización para detener la reacción de polimerización es demasiado baja, la recuperación de los monómeros que no han reaccionado se vuelve extremadamente difícil. Por otra parte, si es demasiado alta, las propiedades físicas normales del caucho reticulado obtenido se deterioran.

10 En el momento de la polimerización en emulsión, es posible usar, de manera adecuada, iniciadores de polimerización, materiales secundarios de polimerización, etc., que son conocidos convencionalmente en el campo de la polimerización en emulsión. La temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización pueden ajustarse también adecuadamente.

15 Además, es posible usar las cantidades totales de los monómeros (m1) a (m3) que se usan para la polimerización en emulsión para iniciar la reacción de polimerización, pero desde el punto de vista del control de la distribución de la composición de las unidades monoméricas del copolímero que se produce y la obtención de un caucho reticulado que tiene una elasticidad gomosa más rica, es preferente usar partes de las cantidades totales de los monómeros (m1) a (m3) que se usan para la polimerización en emulsión para iniciar la reacción de polimerización, a continuación, añadir los restos de los monómeros (m1) a (m3) que se usan para la polimerización en emulsión en una etapa en el medio de la reacción al recipiente de reacción para continuar la reacción de polimerización. Esto es debido a que, si se hacen reaccionar las cantidades totales de los monómeros (m1) a (m3) que se usan para la polimerización en emulsión desde el inicio de la reacción de polimerización, la distribución de la composición del copolímero termina siendo más amplia.

20 En este caso, es preferente cargar, en el recipiente de reacción, una mezcla de monómeros que comprende preferentemente del 10 al 100% en peso, más preferentemente del 20 al 100% en peso, de manera particularmente preferente del 30 al 100% en peso del monómero (m1) que se usa para la polimerización, preferentemente del 5 al 90% en peso, más preferentemente del 10 al 80% en peso, de manera particularmente preferente del 15 al 70% en peso del monómero (m2) que se usa para la polimerización, y preferentemente del 0 al 100% en peso, más preferentemente del 30  
25 al 100% en peso, de manera particularmente preferente del 70 al 100% en peso del monómero (m3) que se usa para la polimerización, para iniciar la reacción de polimerización, a continuación, cuando la tasa de conversión de polimerización de la mezcla de monómeros que se carga en el recipiente de reacción es preferentemente del 5 al 80% en peso, añadir los monómeros restantes al recipiente de reacción para continuar la reacción de polimerización. Cabe señalar que, incluso cuando no se usa el monómero (m3), es preferente usar las cantidades anteriores del monómero (m1) y el monómero  
30 (m2) que se usan para la polimerización para iniciar la reacción de polimerización y añadir al recipiente de reacción los restos del monómero (m1) y el monómero (m2) en el intervalo anterior de tasa de conversión de polimerización.

El procedimiento de adición de los monómeros restantes no está particularmente limitado. Pueden añadirse todos juntos, pueden añadirse divididos en lotes, o pueden añadirse de manera continua. En la presente invención, desde el punto de vista de una mayor facilidad de control de la distribución de la composición del copolímero obtenido, es preferente añadir  
35 los monómeros restantes divididos en lotes. La adición dividida en uno a seis lotes es particularmente preferente. Cuando se añaden los monómeros restantes divididos en lotes, las cantidades de los monómeros a añadirse divididas en lotes y los tiempos de adición divididos en lotes pueden ajustarse de manera que coincidan con el progreso de la reacción de polimerización y, de esta manera, se obtiene el caucho de copolímero de nitrilo deseado.

40 Además, después de esto, según se desee, pueden usar destilación térmica, destilación al vacío, destilación al vapor u otro procedimiento conocido para eliminar los monómeros que no han reaccionado de manera que pueda obtenerse un látex del caucho (A) de copolímero de nitrilo.

A continuación, el látex obtenido del caucho (A) de copolímero de nitrilo se coagula y si es necesario se enjuaga y se seca para obtener el caucho (A) de copolímero de nitrilo. La coagulación del látex del caucho (A) de copolímero de nitrilo no está particularmente limitada, pero puede usarse coagulación por congelación, coagulación por secado, coagulación por  
45 un líquido orgánico soluble en agua, coagulación por eliminación de sal u otro procedimiento conocido. Como coagulante, pueden mencionarse cloruro de calcio, cloruro de sodio, hidróxido de calcio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, etc. Además, la cantidad de uso del coagulante es preferentemente del 0,5 al 30% en peso con respecto al caucho (A) de copolímero de nitrilo, de manera particularmente preferente del 0,5 al 20% en peso.

50 Cabe señalar que el caucho (A) de copolímero de nitrilo usado en la presente invención puede ser caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado constituido por un copolímero que se obtiene mediante copolimerización de la manera anterior en el que al menos parte de las partes de enlace carbono-carbono insaturado en la parte de la unidad monomérica de dieno conjugado está hidrogenada (reacción de adición de hidrógeno). El procedimiento de hidrogenación no está particularmente limitado. Puede emplearse cualquier procedimiento conocido. Al hacer que el caucho (A) de copolímero de nitrilo sea un caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado, su Índice de yodo está comprendido preferentemente en el  
55 intervalo de 0 a 70, más preferentemente en el intervalo de 4 a 60. Al hidrogenar el caucho (A) de copolímero de nitrilo y al

convertirlo en un caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado, es posible mejorar la resistencia al calor, la resistencia a la intemperie, la resistencia al ozono, etc.

Partículas (B) de celulosa planas

5 Las partículas (B) de celulosa, planas, usadas en la presente invención son celulosa plana con una relación de aspecto de 30 a 600. En la presente invención, al mezclar las partículas (B) de celulosa, planas, en el caucho (A) de copolímero de nitrilo indicado anteriormente, es posible hacer que el caucho reticulado obtenido tenga una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes. En particular, en la presente invención, cuando se mezclan las partículas (B) de celulosa, planas, en el caucho (A) de copolímero de nitrilo, incluso cuando se mezclan en estado seco, es posible hacer que las partículas (B) de celulosa, planas, se dispersen bien en el caucho (A) de copolímero de nitrilo, de manera que es posible obtener caucho reticulado en el que la resistencia a la permeación de gasolina y la resistencia a la tracción se aumenten adecuadamente.

15 Las partículas (B) de celulosa, planas, usadas en la presente invención solo necesitan ser partículas con forma plana con una relación de aspecto en el intervalo de 30 a 600 y compuestas principalmente de celulosa, pero por ejemplo pueden ser partículas que se producen mediante el procedimiento siguiente. Es decir, como las partículas (B) de celulosa, planas, es posible usar unas partículas que se producen usando como materiales madera o algodón, fibras de celulosa recicladas u otras sustancias celulósicas, añadiendo y mezclando polímeros sintéticos, ácidos grasos, agua, disolventes orgánicos, N-acilaminoácidos u otros aditivos a las sustancias celulósicas, a continuación, triturando mecánicamente la mezcla obtenida y eliminando los ingredientes añadidos después de la trituración.

20 Cabe señalar que las sustancias celulósicas usadas como los materiales normalmente tienen aproximadamente del 3 al 10% en peso de humedad adsorbida, por lo que cuando se producen las partículas (B) de celulosa, planas, es preferente secar por adelantado los materiales hasta un contenido de humedad de preferentemente el 1% o menos, más preferentemente del 0,1% en peso o menos, usar las sustancias celulósicas secas, y a continuación mezcla en los polímeros sintéticos, ácidos grasos, agua, disolventes orgánicos, N-acilaminoácidos u otros aditivos.

25 Como los polímeros sintéticos, pueden usarse alcohol polivinílico y otros polialcoholes, polietilenglicol y otros poliéteres, polietileno y otras poliolefinas, poliamida, etc. Como los ácidos grasos, pueden mencionarse ácido esteárico y otros ácidos grasos saturados, derivados de ácidos grasos saturados, ácido oleico y otros ácidos grasos insaturados, sales de zinc o sales de sodio de ácidos grasos insaturados y otras sales de ácidos grasos insaturados, derivados de ácidos grasos insaturados, etc.

30 Además, como el aparato de trituración que se usa cuando se tritura la mezcla que se obtiene mediante la adición y el mezclado de diversos ingredientes a la sustancia celulósica, por ejemplo, un molino de bolas vibratorio, molino de bolas rotatorio, molino de bolas de tipo planetario, molino de rodillos, molino de discos, puede usarse un mezclador de alta velocidad con cuchillas giratorias de alta velocidad, homomezclador, etc.

35 Solo es necesario que las partículas (B) de celulosa, planas, tengan una relación de aspecto en el intervalo de 30 a 600, pero las que tienen una relación de aspecto en el intervalo de 50 a 500 son preferentes y las que tienen una relación de aspecto en el intervalo de 100 a 400 son más preferentes. Si las partículas (B) de celulosa, planas, tienen una relación de aspecto demasiado pequeña, la resistencia a la permeación de gasolina del caucho reticulado obtenido se deteriora. Por otra parte, si tienen una relación de aspecto demasiado grande, la dispersión en el caucho (A) de copolímero de nitrilo se hace difícil y la resistencia a la tracción y otra resistencia mecánica del caucho reticulado obtenido se reduce.

40 La relación de aspecto de las partículas (B) de celulosa, planas, puede calcularse mediante una búsqueda de la relación del diámetro medio superficial y el espesor promedio de las partículas primarias de las partículas (B) de celulosa, planas. Aquí, el diámetro promedio superficial y el espesor promedio son valores numéricos promedio que se obtienen midiendo los diámetros en la dirección de la superficie y los espesores de 100 partículas (B) de celulosa, planas, que se seleccionan aleatoriamente mediante un microscopio de fuerza atómica y calculando los promedios aritméticos.

45 El tamaño de partícula promedio volumétrico de las partículas (B) de celulosa, planas, que se mide mediante un analizador de tamaño de partícula de difracción/dispersión láser es preferentemente de 0,05 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,1 a 75  $\mu\text{m}$ , de manera más preferentemente de 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ .

50 En la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, el contenido de las partículas (B) de celulosa, planas, es de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo, preferentemente de 1 a 100 partes en peso, más preferentemente de 2 a 50 partes en peso. Si el contenido de las partículas (B) de celulosa, planas, es demasiado pequeño, el efecto de la adición de las partículas (B) de celulosa, planas, tiende a ser difícil de obtener. Por otra parte, si el contenido es demasiado grande, es probable que la elongación del caucho reticulado obtenido se reduzca.

Resina de cloruro de vinilo y/o resina acrílica

Además, la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención puede contener además una resina de cloruro de vinilo y/o una resina acrílica además del caucho (A) de copolímero de nitrilo indicado anteriormente y partículas (B) de celulosa, planas. Al hacer que la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención contenga además una resina de cloruro de vinilo y/o una resina acrílica, preferentemente una resina de cloruro de vinilo, puede mejorarse la resistencia al ozono del caucho reticulado obtenido.

La resina de cloruro de vinilo tiene un monómero constituyente principal constituido por cloruro de vinilo. El contenido de las unidades del monómero constituyente principal es preferentemente del 50 al 100% en peso, más preferentemente del 60 al 100% en peso, más preferentemente del 70 al 100% en peso. La resina de cloruro de vinilo tiene un grado de polimerización medio basado en el procedimiento de viscosidad en solución descrito en JIS K6721 de preferentemente 400 a 3.000, más preferentemente de 600 a 2.000, y tiene una temperatura (T<sub>g</sub>) de transición vítrea preferentemente de 50 a 180°C.

La resina de cloruro de vinilo puede producirse mediante la polimerización en emulsión o la polimerización en suspensión conocida convencionalmente.

Por ejemplo, cuando se produce mediante polimerización en emulsión, un recipiente de reacción resistente a la presión se carga con agua, laurosulfato de sodio u otro emulsionante y persulfato de potasio u otro iniciador de polimerización, se reduce repetidamente bajo presión y se desgasifica, a continuación se carga con el monómero de cloruro de vinilo (con otro monómero capaz de copolimerizar con el mismo, que pueda añadirse según se desee), la mezcla se calienta mientras se agita para realizar la polimerización en emulsión, se añade un terminador de polimerización cuando la tasa de conversión de polimerización alcanza un valor predeterminado, a continuación, la solución se enfría a la temperatura ambiente y los monómeros sin reaccionar se eliminan para obtener el látex de resina de cloruro de vinilo. A continuación, el látex de resina de cloruro de vinilo obtenido se coagula y, si es necesario, se enjuaga y se seca de la misma manera que en el caso del látex de caucho (A) de copolímero de nitrilo anterior para obtener la resina de cloruro de vinilo.

Una resina acrílica es una resina en la que el monómero constituyente principal es un éster alquílico de ácido (met)acrílico. El contenido de las unidades del monómero constituyente principal es preferentemente del 50 al 100% en peso, más preferentemente del 60 al 100% en peso, más preferentemente del 70 al 100% en peso. Además, una resina acrílica tiene un peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) convertida en poliestireno estándar de preferentemente 10.000 a 7.000.000, más preferentemente de 100.000 a 2.000.000, y una temperatura (T<sub>g</sub>) de transición vítrea de preferentemente 60 a 150°C.

La resina acrílica puede producirse mediante la polimerización en emulsión o la polimerización en suspensión conocida convencionalmente.

Por ejemplo, cuando se produce mediante polimerización en emulsión, un recipiente de reacción se carga con agua, octilsulfato de sodio u otro emulsionante, persulfato de amonio u otro iniciador de polimerización, metacrilato de metilo u otro monómero (con otro monómero capaz de copolimerizarse con el mismo, que pueda añadirse según se requiera), la mezcla puede calentarse mientras se agita para realizar la polimerización en emulsión, se añade un terminador de polimerización cuando la tasa de conversión de polimerización alcanza un valor predeterminado, a continuación la solución se enfría a temperatura ambiente y los monómeros sin reaccionar se eliminan para obtener el látex de resina acrílica. A continuación, el látex de resina acrílica obtenido se coagula y, si es necesario, se enjuaga y se seca de la misma manera que en el caso del caucho (A) de copolímero de nitrilo anterior para obtener la resina acrílica.

En la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, el contenido de resina de cloruro de vinilo y/o de resina acrílica es preferentemente de 10 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo, más preferentemente de 15 a 130 partes en peso, más preferentemente de 20 a 100 partes en peso. Si el contenido de resina de cloruro de vinilo y/o de resina acrílica es demasiado pequeño, es posible que la resistencia a la permeación de gasolina y la resistencia al ozono sean inferiores, mientras que, si el contenido es demasiado grande, es posible que la resistencia al frío se deteriore.

#### 45 Otros ingredientes

Además, la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención puede contener una carga inorgánica estratificada o plastificante además de los ingredientes anteriores.

Solo es necesario que la carga inorgánica estratificada sea una que tenga una estructura estratificada, pero una con una relación de aspecto de 30 a 2.000 es preferente, más preferentemente una con una relación de aspecto de 40 a 1.000, más preferentemente una con una relación de aspecto de 50 a 500. Mezclando la carga inorgánica estratificada, puede mejorarse la resistencia a la permeación de gasolina del caucho reticulado obtenido. Cabe señalar que la relación de aspecto de la carga inorgánica estratificada puede encontrarse, por ejemplo, de la misma manera que las partículas (B) de celulosa, planas, indicadas anteriormente.

Además, la carga inorgánica estratificada tiene un tamaño de partícula promedio volumétrico, medido por un analizador de tamaños de partículas de difracción/dispersión láser, de preferentemente 0,1 a 80  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,1 a 60  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,1 a 40  $\mu\text{m}$ .

5 La carga inorgánica estratificada no está particularmente limitada. Puede ser uno derivada a partir de un material natural, puede ser un material natural que ha sido refinado o tratado de otra manera, o puede ser un material sintético. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse la caolinita, halloysita y otras caolinitas; montmorillonita, beidelite, nontronita, saponita, hectorita, estevensita, mica y otras esmectitas; y vermiculitas; cloritos; talco; vidrio E o vidrio C u otras partículas con forma de placas amorfas que constituyen escamas de vidrio, etc. Entre estos también, las esmectitas son preferentes, mientras que la montmorillonita, la mica y la saponita son más preferentes y la montmorillonita es particularmente preferente. Estos pueden usarse como un solo tipo individual o como una pluralidad de tipos juntos. Cabe señalar que la montmorillonita, la mica y la saponita son estructuras multicapa que tienen iones positivos intercambiables entre capas, de manera que, si el caucho de copolímero de nitrilo anterior tiene unidades monoméricas catiónicas, la capacidad de dispersión en el caucho de copolímero de nitrilo es buena.

15 Aquí, entre los anteriores, la montmorillonita está contenida como el ingrediente principal en bentonita. Por esta razón, como la montmorillonita, es posible usar una obtenida refinando bentonita.

20 En la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, el contenido de la carga inorgánica estratificada es preferentemente de 0 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo, más preferentemente de 0 a 50 partes en peso, más preferentemente de 0 a 30 partes en peso. Si el contenido de la carga inorgánica estratificada es demasiado grande, es probable que la elongación del caucho reticulado obtenido se reduzca.

Además, el plastificante no está particularmente limitado, pero debido a que el caucho reticulado obtenido tiene una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia al frío excelentes y debido a que la temperatura de fragilización se reduce (la resistencia al frío se mejora), un plastificante con un valor SP (parámetro de solubilidad) determinado por el procedimiento HOY de  $8$  a  $10,2$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> es preferente.

25 Como ejemplos específicos de dicho plastificante (las unidades de valor SP son " $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ") pueden mencionarse, por ejemplo, adipato de dibutoxiétilo (valor SP: 8,8), adipato de di(butoxiétoxiétilo) (valor SP: 9,2), adipato de di(metoxitetraetilenglicol), adipato de di(metoxipentaetilenglicol), (metoxipentaetilenglicol) adipato de (metoxitetraetilenglicol), adipato de di(metoxitriétoxiétilo), (metoxitetraétoxiétil)adipato de (metoxitriétoxiétilo), adipato de di(metoxitetraétoxiétilo), (pentoxitetraétoxiétil) adipato de (butoxitriétoxiétilo), (pentoxitetraétoxiétil) adipato de (pentoxitriétoxiétilo) y otros compuestos éster de ácido adipico y alcoholes que contienen enlaces éter; azelato de dibutoxiétilo; azelato de di(butoxiétoxiétilo) y otros compuestos éster de ácido azelaico y alcoholes que contienen enlaces éter; sebacato de dibutoxiétilo, sebacato de di(butoxiétoxiétilo) y otros compuestos éster de ácido sebácico y alcoholes que contienen enlaces éter; ftalato de dibutoxiétilo, ftalato de di(butoxiétoxiétilo) y otros compuestos éster de ácido ftálico y alcoholes que contienen enlaces éter; isoftalato de dibutoxiétilo, isoftalato de di(butoxiétoxiétilo) y otros compuestos éster de ácido isoftálico y alcoholes que contienen enlaces éter; adipato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 8,5), adipato de diisodécilo (valor SP: 8,3), adipato de diisononilo, adipato de dibutilo (valor SP: 8,9) y otros ésteres de dialquilo de ácido adipico; azelato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 8,5), azelato de diisooctilo, azelato de di-n-hexilo y otros ésteres de dialquilo de ácido azelaico; sebacato de di-n-butilo (valor SP: 8,7), sebacato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 8,4) y otros ésteres de dialquilo de ácido sebácico; ftalato de dibutilo (valor SP: 9,4), ftalato de di-(2-etilhexilo) (valor SP: 9,0), ftalato de di-n-octilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de diheptilo (valor SP: 9,0), ftalato de diisodécilo (valor SP: 8,5), ftalato de diundécilo (valor SP: 8,5), ftalato de diisononilo (valor SP: 8,9) y otros ésteres de dialquilo de ácido ftálico; ftalato de dicitlohexilo y otros ésteres dicitloalquílicos de ácido ftálico; ftalato de difenilo, ftalato de butilbencilo (valor SP: 10,2) y otros ésteres de arilo de ácido ftálico; isoftalato de di-(2-etilhexilo), isoftalato de diisooctilo y otros ésteres dialquílicos de ácido isoftálico; tetrahidroftalato de di-(2-etilhexilo), tetrahidroftalato de di-n-octilo, tetrahidroftalato de diisodécilo y otros ésteres dialquílicos de ácido tetrahidroftálico; trimelitato de tri(2-etilhexilo) (valor SP: 8,9), trimelitato de tri-n-octilo (valor SP: 8,9), trimelitato de triisodécilo (valor SP: 8,4), trimelitato de triisooctilo, trimelitato de tri-n-hexilo, trimelitato de triisononilo (Valor SP: 8,8), trimelitato de triisodécilo (valor SP: 8,8) y otros derivados de ácido trimelítico; aceite de soja epoxilado (valor SP: 9,0), linaza epoxilada (valor SP: 9,3) y otros plastificantes basados en epoxi; fosfato de tricresilo (valor SP: 9,7), y otros plastificantes basados en ésteres de ácido fosfórico; etc. Estos pueden usarse como tipos únicos individuales o como una pluralidad de tipos combinados.

Entre estos también, puede mejorarse mucho la resistencia a la permeación de gasolina y la resistencia al frío del caucho reticulado obtenido, por lo que los compuestos éster de ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico y otros ácidos dibásicos y alcoholes que contienen enlaces éter son preferentes, los compuestos éster de ácido adipico y los alcoholes que contienen enlaces éter son más preferentes, y el adipato de di(butoxiétoxiétilo) es particularmente preferente.

55 En la composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención, el contenido del plastificante es preferentemente de 0,1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo,

más preferentemente de 5 a 150 partes en peso, más preferentemente de 5 a 70 partes en peso. Si la cantidad del plastificante usado está comprendida en el intervalo anterior, puede prevenirse el sangrado y además el efecto de la presente invención es mucho más notable.

Procedimiento de preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo

5 La composición de caucho de copolímero de nitrilo de la presente invención puede producirse mezclando en estado seco el caucho (A) de copolímero de nitrilo, las partículas (B) de celulosa, planas, e ingredientes que se agregan según las necesidades. El procedimiento de mezclado de estos ingredientes en estado seco no está particularmente limitado, pero puede mencionarse el procedimiento de mezclado de estos ingredientes mediante rodillos o un mezclador Bambury u otra máquina mezcladora. La temperatura de mezclado es preferentemente de 30 a 200°C, más preferentemente de 40 a 170°C. Además, el tiempo de mezclado es preferentemente de 1 a 60 minutos, más preferentemente de 5 a 30 minutos.

Cabe señalar que, en la presente invención, cuando se prepara la composición de caucho de copolímero de nitrilo, los ingredientes que forman la composición de caucho de copolímero de nitrilo se mezclan en estado seco, pero en este caso, es suficiente mezclarlos en un estado que puede decirse sustancialmente que es un "estado seco". Por ejemplo, si puede incluirse una cantidad muy pequeña de agua o de un solvente orgánico u otro ingrediente volátil, etc.

15 En particular, según la presente invención, como la carga que se mezcla en el caucho (A) de copolímero de nitrilo, se usan partículas (B) de celulosa, planas, de manera que es posible la producción mediante un mezclado en estado seco, tal como se ha explicado anteriormente. Además, incluso cuando se mezcla en estado seco para la producción, puede obtenerse un caucho reticulado con una resistencia a la permeación de gasolina y una resistencia a la tracción excelentes. Es decir, en la presente invención, al usar como una carga las partículas (B) de celulosa, planas, no hay necesidad de mezclar en el estado una dispersión acuosa. Por lo tanto, es posible eliminar las etapas que se requieren en el mezclado en el estado de una dispersión acuosa y es posible simplificar el proceso de producción.

Composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable

25 La composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable de la presente invención está compuesta por la composición de caucho de copolímero de nitrilo indicada anteriormente de la presente invención a la que se añade un agente de reticulación.

30 El agente de reticulación puede ser uno cualquiera que se use normalmente como un agente de reticulación de un caucho (A) de copolímero de nitrilo y no esté particularmente limitado. Como agentes de reticulación típicos, pueden mencionarse un agente de reticulación basado en azufre o un agente de reticulación de peróxido orgánico que reticula los enlaces insaturados del caucho (A) de copolímero de nitrilo. Estos pueden usarse como un solo tipo individual o como una pluralidad de tipos juntos. Entre estos también, un agente de reticulación basado en azufre es preferente.

35 Como el agente de reticulación basado en 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 donantes de azufre; etc. Estos pueden usarse como un solo tipo individual o como varios tipos juntos.

40 Como el agente de reticulación de peróxido orgánico, pueden mencionarse peróxido de dicumilo, hidroperóxido 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, t-butilperoxi benzoato, etc. Estos pueden usarse como un solo tipo individual o como una pluralidad de tipos juntos.

45 En la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable de la presente invención, el contenido del agente de reticulación no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo, más preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso.

50 Cuando se usa el agente de reticulación basado en azufre, pueden usarse conjuntamente Zinc White, ácido esteárico y otros adyuvantes de reticulación; aceleradores de reticulación basados en guanidina, basados en aldehído-amina, basados en aldehído-amoniaco, basados en tiazol, basados en sulfenamida, basados en tiourea y otros aceleradores de reticulación. La cantidad de uso de estos adyuvantes de reticulación y aceleradores de reticulación no está particularmente limitada, pero está comprendida preferentemente en un intervalo de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo.

Cuando se usa un agente de reticulación de peróxido orgánico, como el adyuvante de reticulación, pueden usarse

conjuntamente trimetacrilato de trimetilolpropano, divinilbenceno, dimetacrilato de etileno, isocianulato de trialilo y otros monómeros polifuncionales, etc. La cantidad de uso de estos adyuvantes de reticulación no está particularmente limitada, pero es preferentemente de 0,5 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo.

5 Además, la composición de caucho de copolímero de nitrilo o la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable de la presente invención pueden contener también otros agentes de combinación que se usan en el caucho en general según la necesidad, por ejemplo, retardantes de reticulación, agentes antienviejimiento, cargas distintas de las partículas (B) de celulosa, planas, y carga inorgánica estratificada, agentes de deslizamiento, adherentes, lubricantes, adyuvantes de procesamiento, retardantes de llama, agentes antimoho, agentes antiestáticos, agentes colorantes, 10 agentes de acoplamiento y otros aditivos.

Como un agente antienviejimiento, pueden usarse un agente antienviejimiento basado en fenol, basado en amina, basado en benzimidazol, basado en ácido fosfórico u otro agente antienviejimiento. Como un agente antienviejimiento basado en fenol, pueden mencionarse el 2,2'-metileno bis (4-metil-6-*t*-butilfenol), etc., como uno basado en amina pueden mencionarse 4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo)difenilamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, etc., mientras que como uno 15 basado en benzimidazol, puede mencionarse 2-mercaptobenzimidazol, etc. Estos se pueden usar individualmente como un único tipo o como dos o más tipos combinados.

Como la carga distinta a las partículas (B) de celulosa, planas, y la carga inorgánica estratificada, pueden mencionarse, por ejemplo, negro de humo, sílice, carbonato de calcio, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de calcio, óxido de magnesio, fibras discontinuas y (met)acrilato de zinc o (met)acrilato de magnesio y otras sales metálicas de ácidos 20 carboxílicos insaturados basados en  $\alpha,\beta$ -etileno, etc. Estas cargas pueden tratarse para el acoplamiento usando agentes de acoplamiento de silano, agentes de acoplamiento de titanio, etc., o pueden tratarse para modificación de superficie usando ácidos grasos superiores o sus sales metálicas, ésteres o amidas u otros derivados de alto contenido de ácidos grasos o tensioactivos, etc.

Además, la composición de caucho de copolímero de nitrilo y la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable de la presente invención pueden contener, en un intervalo que no perjudique los efectos ventajosos de la presente invención, otro polímero distinto del caucho (A) de copolímero de nitrilo y la resina de cloruro de vinilo y la resina 25 acrílica indicadas anteriormente. El otro polímero no está particularmente limitado, pero pueden mencionarse caucho fluorado, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, caucho natural y caucho de poliisopreno, caucho de epiclohidrina, caucho de uretano, caucho de cloropreno, copolímero etileno-acetato de vinilo, polietileno clorosulfonado, etc. Cabe señalar que la cantidad de mezclado cuando se mezcla el otro polímero es preferentemente de 100 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso del caucho (A) de copolímero de nitrilo, más preferentemente de 50 partes en peso o 30 menos, de manera particularmente preferente de 30 partes en peso o menos.

El procedimiento de preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable de la presente invención no está particularmente limitado, pero puede mencionarse el procedimiento de añadir, a la composición de caucho de copolímero de nitrilo anterior, un agente de reticulación, un adyuvante de reticulación y otros agentes de combinación. y 35 amasarlos con rodillos, un mezclador Bambury u otra máquina mezcladora, etc. Cabe señalar que, en este caso, el orden de mezclado no está particularmente limitado, pero es suficiente mezclar suficientemente los ingredientes que son resistentes a la reacción o a la descomposición debida al calor, a continuar mezclar los ingredientes que reaccionan fácilmente o los ingredientes que se descomponen fácilmente con el calor, por ejemplo, el agente de reticulación, el acelerador de reticulación, etc., a una temperatura a la que no se produce dicha reacción o descomposición (generalmente de 30 a 95°C) en un periodo de tiempo corto (generalmente de 1 minuto a 10 minutos). 40

La composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable de la presente invención tiene una viscosidad Mooney (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) preferentemente de 5 a 300, más preferentemente de 10 a 250.

#### 45 Caucho reticulado

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

Cuando se reticula la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable de la presente invención, se usa una máquina de conformación que corresponde a la forma del artículo conformado (caucho reticulado) que se está 50 produciendo, por ejemplo, una extrusora, una máquina de moldeo por inyección, un compresor, rodillos, etc., para dar forma a la composición, a continuación, se causa una reacción de reticulación para fijar la forma del producto reticulado. Cuando se realiza la reticulación, es posible reticular la composición después de la conformación preliminar o es posible reticularla simultáneamente con la conformación. La temperatura de conformación es normalmente de 10 a 200°C, preferentemente de 25 a 120°C. La temperatura de reticulación es normalmente de 100 a 200°C, preferentemente de 130

a 190°C, mientras que el tiempo de reticulación es normalmente de 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 2 minutos a 1 hora.

Además, dependiendo de su forma, tamaño, etc., a veces, el caucho reticulado no estará suficientemente reticulado hasta el interior, incluso si su superficie está reticulada, de manera que es posible calentar adicionalmente el producto para una reticulación secundaria.

El caucho reticulado obtenido de la presente invención, de esta manera, tiene una resistencia al aceite y una resistencia a la tracción excelentes. Por lo tanto, el caucho reticulado de la presente invención se usa también, de manera adecuada, para empaquetaduras, juntas, juntas tóricas, sellos de aceite y otros miembros de sello; mangueras de aceite, mangueras de combustible, mangueras de entrada, mangueras de gas, mangueras de freno, mangueras de refrigerante y otras mangueras; diafragmas; vejigas acumuladoras; botas; etc., pero es particularmente adecuado para mangueras, sellos, empaquetaduras y juntas.

Entre estos, el caucho reticulado de la presente invención se usa adecuadamente como una manguera de combustible, etc. usando una capa compuesta por el caucho reticulado de la presente invención para al menos una capa de una manguera compuesta por una o dos o más capas. En este momento, en el caso de un estratificado de dos o más capas, la capa compuesta del caucho reticulado de la presente invención puede usarse para la capa interior, la capa intermedia y la capa exterior. Como las otras capas del laminado, pueden mencionarse caucho de nitrilo con un contenido de unidades monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado preferentemente del 5 al 35% en peso, más preferentemente del 18 al 30% en peso y también caucho que contiene ese caucho de nitrilo y resina de cloruro de vinilo o resina acrílica o caucho fluorado, caucho de cloropreno, 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, fluororesina, 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 tipos únicos individuales o como una pluralidad de tipos combinados.

Además, según la necesidad, para unir una capa compuesta del caucho reticulado de la presente invención y otra capa, es posible incluir benzotriazolato de tetrabutildifosfonio, benzotriazolato de tetraoctildifosfonio, benzotriazolato de metiltriocildifosfonio, tolietriazolato de tetrabutildifosfonio, tolietriazolato de tetraoctildifosfonio y otras sales de fosfonio, sal de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7 (sal de DBU), sal de 1,5-diazabicyclo(4.3.0)-noneno-5 (sal de DBN), etc., en una o ambas capas compuestas del caucho reticulado de la presente invención y otra capa.

El procedimiento de producción cuando se fabrica el caucho reticulado de la presente invención en una manguera que tiene dicha configuración no está particularmente limitado, pero puede mencionarse el procedimiento en el que se usa una extrusora, etc. para formar una forma tubular y reticular la misma, etc.

### Ejemplos

A continuación, se proporcionarán ejemplos y ejemplos comparativos para explicar más específicamente la presente invención, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos. A continuación, a menos que se especifique, las "partes" son en base al peso. Los procedimientos de ensayo y de evaluación de las propiedades y las características físicas son los siguientes.

#### Viscosidad Mooney

La viscosidad Mooney (viscosidad Mooney del polímero) ( $ML_{1+4}$ , 100°C) del caucho de copolímero de nitrilo se midió según JIS K6300.

#### Propiedades físicas normales (Resistencia a la tracción, alargamiento, esfuerzo de tracción 100%, esfuerzo de tracción 200%, esfuerzo de tracción 300% y dureza)

La composición de caucho de nitrilo reticulado se colocó en un molde de 15 cm vertical, 15 cm horizontal y 0,2 cm de profundidad y se prensó a 160°C durante 20 minutos mientras se aplicaba una presión de 10 MPa para obtener un caucho reticulado con forma de lámina. El caucho reticulado con forma de lámina obtenido se perforó con una matriz de pesas tipo JIS N° 3 para preparar piezas de ensayo, a continuación, se usaron estas piezas para medir para la resistencia a la tracción, el alargamiento, el esfuerzo de tracción del 100%, el esfuerzo de tracción del 200% y la de tracción estrés del 300% del caucho reticulado según JIS K6251. Además, según JIS K6253, se usó un durómetro Durometer Hardness Tester Type A para medir la dureza del caucho reticulado.

#### Coeficiente de permeación de gasolina

Se preparó un caucho reticulado con forma de lámina similar al usado para la evaluación de las propiedades físicas

normales anteriores, se usó "una mezcla de isoctano, tolueno y etanol en una relación en peso de 2:2:1" como combustible, y se empleó el procedimiento de la copa de aluminio para medir el coeficiente de permeación de gasolina. Específicamente, se llenó una copa de aluminio de 100 ml de capacidad con el aceite combustible anterior a 50 ml, el caucho reticulado con forma de lámina se colocó sobre la misma para tajarla, a continuación se usaron elementos de fijación para ajustar el área mediante la cual el caucho reticulado con forma de lámina separaba el interior y el exterior de la copa de aluminio a 25,50 cm<sup>2</sup>, la copa de aluminio se dejó reposar en un depósito a temperatura constante de 23°C, a continuación, se midió el peso cada 24 horas para medir de esta manera la cantidad de permeación del aceite cada 24 horas. La cantidad de permeación (unidad: g·mm/m<sup>2</sup>·día) se definió como la cantidad máxima.

Cabe señalar que, cuanto menor es el coeficiente de permeación de gasolina, mejor se puede evaluar la resistencia a la permeación de gasolina y es más preferente.

#### Ejemplo de producción 1 (producción de caucho (A1) de copolímero de nitrilo)

En un recipiente de reacción, se cargaron 240 partes de agua, 75,7 partes de acrilonitrilo y 2,5 partes de sulfonato de sodio dodecilbenzeno (emulsionante) y la temperatura se ajustó a 5°C. A continuación, se redujo la presión de la fase de vapor y se eliminó suficientemente, a continuación, se añadieron 22 partes de 1,3-butadieno, 0,06 partes de un iniciador de polimerización de hidropéroxido p-mentano, 0,02 partes de etilendiamina tetraacetato de sodio, 0,006 partes de sulfato ferroso (7-hidrato) y 0,06 partes de formaldehído sulfoxilato de sodio y 1 parte de un agente de transferencia de cadena de t-dodecil mercaptano para iniciar una primera etapa de polimerización en emulsión. Después del inicio de la reacción, cuando la tasa de conversión de polimerización de los monómeros cargados alcanzó el 42% en peso y el 60% en peso, el recipiente de reacción se cargó adicionalmente con 1,3-butadieno respectivamente en 12 partes y 12 partes para una segunda etapa y una tercera etapa de la reacción de polimerización. Después, cuando la tasa de conversión de la polimerización de los monómeros cargados totales alcanzó el 75% en peso, se añadieron 0,3 partes de sulfato de hidroxilamina y 0,2 partes de hidróxido de potasio para detener la reacción de polimerización. Una vez detenida la reacción, el contenido del recipiente de reacción se calentó a 70°C y se usó destilación al vapor a presión reducida para recuperar los monómeros que no habían reaccionado para obtener un látex del caucho (A1) de copolímero de nitrilo (contenido sólido: 24% en peso).

A continuación, el látex de caucho (A1) de copolímero de nitrilo obtenido se vertió en una solución acuosa que contenía cloruro de calcio (coagulante) en una cantidad de 4% en peso con respecto al contenido sólido (cantidad de caucho de copolímero de nitrilo) mientras se agitaba para causar que el polímero se coagulara. Además, el resultado se filtró para recuperar los grumos, los grumos se enjuagaron y se secaron en vacío a 60°C para obtener el caucho (A1) de copolímero de nitrilo. Las proporciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho (A1) de copolímero de nitrilo obtenido se midieron mediante <sup>1</sup>H-RMN usando un aparato FT-NMR (nombre de producto "AVANCEIII500", fabricado por Bruker Biospin), donde las relaciones fueron 50% en peso de unidades de acrilonitrilo y 50% en peso de unidades de 1,3-butadieno. Además, el caucho (A1) de copolímero de nitrilo tenía una viscosidad Mooney (viscosidad Mooney del polímero) de 75.

#### Ejemplo de producción 2 (producción de caucho (A2) de copolímero de nitrilo)

Excepto por el uso adicional de 2,2 partes de 2-vinilpiridina como un monómero cargado de la primera etapa de reacción de la polimerización en emulsión, además de 75,7 partes de acrilonitrilo y 22 partes de 1,3-butadieno en el Ejemplo de producción 1, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 1 para obtener el caucho (A2) de copolímero de nitrilo. Las proporciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho (A2) de copolímero de nitrilo obtenido se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, siendo las proporciones 50% en peso de unidades monoméricas de acrilonitrilo, 2% en peso de unidades de 2-vinilpiridina y 48% en peso de unidades de 1,3-butadieno. Además, el caucho (A2) de copolímero de nitrilo tenía una viscosidad Mooney (viscosidad Mooney del polímero) de 73.

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

Excepto por la adición al recipiente de reacción de un catalizador de paladio (solución del 1% en peso de solución de acetona y acetato de paladio e igual peso de agua de intercambio iónico mezclada) de manera que el contenido de paladio con respecto al peso seco del caucho que está contenido en el látex sea de 1.000 ppm para el látex del caucho (A2) de copolímero de nitrilo que se obtuvo en el Ejemplo de producción 2, realizando una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50°C durante 6 horas para obtener un látex de caucho (A3) de copolímero de nitrilo hidrogenado, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 2 para obtener el caucho (A3) de copolímero de nitrilo hidrogenado. Las proporciones de contenido de las unidades monoméricas que forman el caucho (A3) de copolímero de nitrilo hidrogenado obtenido se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, siendo el 50% en peso de unidades monoméricas de acrilonitrilo, el 2% en peso de unidades de 2-vinilpiridina, el 48% en peso total de unidades de 1,3-butadieno y unidades de butadieno saturadas. Además, el caucho (A3) de copolímero de nitrilo hidrogenado tenía una viscosidad Mooney (viscosidad Mooney del

polímero) de 163 y un índice de yodo de 30.

Ejemplo de producción 4 (Producción de partículas (B1) de celulosa planas y partículas (B2) de celulosa planas)

5 El polvo de celulosa derivado de pulpa de madera refinada (nombre del producto "KC Flock W-400G", fabricado por Japan Paper Chemical) se secó a 40°C bajo presión reducida para reducir el contenido de humedad del polvo de celulosa al 0,1% o menos. A continuación, se llenó un volumen interior de un molino de bolas de 1,5 litros con medio de trituración 100 SUS con un diámetro de 15 mm. A esto, se añadieron los 300 g de polvo de celulosa secada al vacío anteriores, 15 g de agua y 9 g de N-acilaminoácido (Nε-lauroil-L-lisina). A continuación, a una temperatura de 23°C, el molino de bolas se hizo funcionar a una velocidad de 100 rpm durante 10 minutos, a continuación, se detuvo durante 15 minutos. Este ciclo se repitió una pluralidad de veces para obtener las partículas (B1) de celulosa planas y las partículas (B2) de celulosa planas de diferentes relaciones de aspecto. Además, se midieron la relación de aspecto y el tamaño de partícula volumétrico medio de las mismas, observándose que las partículas (B1) de celulosa planas tenían una relación de aspecto de 200 y un tamaño de partícula promedio volumétrico de 22 μm y, además, las partículas (B2) de celulosa planas tenían una relación de aspecto de 150 y un tamaño de partícula promedio volumétrico de 14 μm. Cabe señalar que la relación de aspecto se calculó midiendo los diámetros medios superficiales y los espesores medios de 100 partículas de celulosa planas que se seleccionan aleatoriamente mediante un microscopio de fuerza atómica y encontrando la relación de las medias aritméticas. Además, el tamaño de partícula promedio volumétrico se midió usando un analizador de tamaños de partículas por difracción/dispersión láser.

**Ejemplo 1**

20 Usando un mezclador Bambury, se añadieron 100 partes del caucho (A1) de copolímero de nitrilo que se obtuvo en el Ejemplo de producción 1, 10 partes de partículas (B) de celulosa planas con relación de aspecto 200 que se obtuvieron en el Ejemplo de producción 4, 10 partes de un plastificante constituido por adipato de di(butoxietoxietilo), 20 partes de negro de humo SRF (nombre del producto "Seast S", fabricado por Tokai Carbon), 5 partes de un adyuvante de reticulación constituido por cinc blanco y 1 parte de ácido esteárico y se mezclaron a 50°C. Además, esta mezcla se transfirió a rodillos y se amasó a 50°C con la adición de un agente de reticulación constituido por 0,5 partes de sulfuro de malla 325 y 1,5 partes de disulfuro de tetrametiluram (nombre del producto "Noccelar TT", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial), y 1,5 partes de N-ciclohexil-2-benzotiazolil sulfenamida (nombre del producto "Noccelar CZ", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, acelerador de reticulación) para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable.

30 Además, el caucho reticulado que se obtuvo reticulando la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable se evaluó con respecto a las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, alargamiento, esfuerzo de tracción del 100%, esfuerzo de tracción del 200%, esfuerzo de tracción del 300% y dureza) y el coeficiente de permeación de gasolina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo 2**

35 En la preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable, excepto por el cambio de la cantidad de partículas (B1) de celulosa planas de 10 partes a 20 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo 3**

40 En la preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable, excepto por el uso de 10 partes de partículas (B2) de celulosa planas con una relación de aspecto 150 que se obtuvieron en el Ejemplo de producción 4 en lugar de 10 partes de partículas (B1) de celulosa planas, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo 4**

45 En la preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable, excepto por el cambio de la cantidad de partículas (B2) de celulosa planas de 10 partes a 20 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3 para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo 5**

50 En la preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable, excepto por el uso de 100 partes del caucho (A2) de copolímero de nitrilo que se obtuvo en el Ejemplo de producción 2 en lugar de 100 partes de caucho (A1)

de copolímero de nitrilo, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 6

5 Usando un mezclador Bambury, se añadieron 100 partes del caucho (A1) de copolímero de nitrilo que se obtuvo en el Ejemplo de producción 1, 10 partes de partículas (B1) de celulosa planas con una relación de aspecto 200 que se obtuvieron en el Ejemplo de producción 4, 15 partes de un plastificante constituido por adipato de di(butoxietoxietilo), 45 partes de una resina de cloruro de vinilo (nombre del producto "Kanevinyl S1007", fabricada por Kaneka, grado de polimerización: 720), 2 partes de un estabilizador (nombre del producto "Alkamizer 1", fabricado por Kyowa Chemical), 30 partes de negro de humo SRF (nombre de producto "Seast S", fabricado por Tokai Carbon), 7 partes de un adyuvante de reticulación constituido por de cinc blanco, y 1,5 partes de ácido esteárico, y se mezclaron a 50°C.

10 Además, esta mezcla se transfirió a rodillos y se amasó a 50°C con la adición de un agente de reticulación constituido por 0,7 partes de sulfuro de malla 325, 2 partes de disulfuro de tetrametiluram (nombre del producto "Noccelar TT", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial) y 2 partes de N-ciclohexil-2-benzotiazolil sulfenamida (nombre del producto "Noccelar CZ", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial, acelerador de reticulación) para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable. Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 7

20 En la preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable, excepto por el uso de 100 partes del caucho (A3) de copolímero de nitrilo hidrogenado que se obtuvo en el Ejemplo de producción 3 en lugar de 100 partes de caucho (A1) de copolímero de nitrilo, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 1

25 En la preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable, excepto por el uso de 20 partes de una carga inorgánica estratificada constituida por organoarcilla (nombre del producto "Espen W", fabricado por Hojun, relación de aspecto: 200) en lugar de 20 partes de las partículas (B1) de celulosa planas, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 2

30 En la preparación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable, excepto por el uso de 20 partes de una carga inorgánica estratificada constituida por montmorillonita refinada (nombre de producto "Kunipia F", fabricada por Kunimine Industries, relación de aspecto: 300) en lugar de 20 partes de las partículas (B1) de celulosa planas, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 para preparar una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

35 Tabla 1

Tabla 1

	Ejemplos										Ej. Comp.	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2			
Caucho de copolímero de nitrilo (hidrogenado)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A2)	(A1)	(A3)	(A1)	(A1)			
Unidades acrilonitrilo (% en peso)	50	50	50	50	50	50	50	50	50			
Unidades 1,3-butadieno (% en peso) *1)	50	50	50	50	48	50	48	50	50			
Unidades 2-vinilpiridina (% en peso)	-	-	-	-	2	-	2	-	-			
Formulación de composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable (solo parte descrita)												
Caucho de copolímero de nitrilo (hidrogenado)	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
Partículas (B1) de celulosa planas (relación de aspecto: 200)	10	20	-	-	20	10	20	-	-			
Partículas (B2) de celulosa planas (relación de aspecto: 150)	-	-	10	20	-	-	-	-	-			
Montmorillonita refinada (relación de aspecto: 300)	-	-	-	-	-	-	-	-	20			
Organoarcilla (relación de aspecto: 200)	-	-	-	-	-	-	-	-	20			
Resina de cloruro de vinilo (parte)	-	-	-	-	-	45	-	-	-			
Procedimiento de mezclado	mezcla seca											
Resistencia a la tracción (MPa)	14,0	13,3	12,4	13,2	14,2	14,4	24,8	24,6	8,62			
Alargamiento (%)	490	490	470	480	500	490	370	545	521			
Esfuerzo de tracción 100% (MPa)	2,3	2,5	2,2	2,5	2,6	5,2	7	5,3	2,0			
Esfuerzo de tracción 200% (MPa)	3,9	4,0	3,9	4,1	4,1	9,3	17,4	7,8	2,6			
Esfuerzo de tracción 300% (MPa)	6,3	6,2	6,3	6,3	6,3	11,9	23	10,1	3,2			

(continuación)

	Ejemplos							Ej. Comp.	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
Dureza (Duro-A)	69	74	69	73	74	82	87	84	64
Coefficiente permeación gasolina (g·mm/m <sup>2</sup> ·día)	390	352	399	363	348	350	360	458	371

\*1) En el caso del caucho copolímero de nitrilo hidrogenado, la cantidad incluye también unidades de butadieno saturadas.

5 A partir de la Tabla 1, puede confirmarse que el caucho reticulado que se obtiene mediante la reticulación de una composición de caucho de copolímero de nitrilo (que incluye una “composición de caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado”) que comprende un caucho (A1), (A2) o (A3) de copolímero de nitrilo que tiene una composición predeterminada y partículas (B1) o (B2) de celulosa planas con una relación de aspecto de 30 a 600 en una proporción predeterminada tenía un coeficiente de permeación de gasolina bajo y una resistencia a la tracción excelente (Ejemplos 1 a 7). En particular, en los Ejemplos 1 a 7, donde la composición se produjo mezclando en estado seco, incluso cuando se produjo mezclando en estado seco de esta manera, puede confirmarse que se obtuvo un caucho reticulado que tenía un coeficiente de permeación de gasolina bajo y una resistencia a la tracción excelente.

10 Por otra parte, cuando se usó arcilla orgánica con una relación de aspecto de 200 en lugar de las partículas (B) de celulosa, planas, con una relación de aspecto de 30 a 600, el resultado fue una resistencia a la permeación de gasolina inferior (Ejemplo comparativo 1).

15 Además, cuando se usó montmorillonita refinada con una relación de aspecto de 300 en lugar de las partículas (B) de celulosa, planas, con una relación de aspecto de 30 a 600, debido a que los ingredientes se mezclaron en estado seco, se produjo una dispersión deficiente y, como resultado, el caucho reticulado obtenido tenía una resistencia a la tracción inferior (Ejemplo comparativo 2).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de caucho de copolímero de nitrilo que contiene un caucho (A) de copolímero de nitrilo que contiene del 15 al 80% en peso de unidades (a1) monoméricas de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturadas, del 20 al 85% en peso de unidades (a2) monoméricas de dieno conjugado y del 0 al 30% en peso de unidades monoméricas catiónica y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3), y partículas (B) de celulosa, planas, con una relación de aspecto de 30 a 600, en la que
- un contenido de dichas partículas (B) de celulosa, planas, es de 1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicho caucho (A) de copolímero de nitrilo.
- 10 2. Composición de caucho de copolímero de nitrilo según la reivindicación 1, en la que una proporción del contenido de dichas unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas capaces de formar cationes (a3) es del 0,1 al 30% en peso en dicho caucho (A) de copolímero de nitrilo.
3. Composición de caucho de copolímero de nitrilo según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho caucho (A) de copolímero de nitrilo es un caucho de copolímero de nitrilo hidrogenado en el que al menos parte de las partes de enlace carbono-carbono insaturado está hidrogenada.
- 15 4. Composición de caucho de copolímero de nitrilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además de 10 a 150 partes en peso de una resina de cloruro de vinilo y/o resina acrílica con respecto a 100 partes en peso de dicho caucho (A) de copolímero de nitrilo.
5. Composición de caucho de copolímero de nitrilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dichas partículas (B) de celulosa, planas, tienen un tamaño de partícula promedio volumétrico de 0,05 a 100  $\mu\text{m}$ .
- 20 6. Composición de caucho de copolímero de nitrilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se obtiene mezclando, en seco estado, 100 partes en peso de dicho caucho (A) de copolímero de nitrilo y de 1 a 200 partes en peso de dichas partículas (B) de celulosa, planas.
7. Una composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable obtenida mediante la adición de un agente de reticulación a la composición de caucho de copolímero de nitrilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 25 8. Un caucho reticulado obtenido mediante la reticulación de la composición de caucho de copolímero de nitrilo reticulable según la reivindicación 7.
9. Caucho reticulado según la reivindicación 8, que es una manguera, un sello, una empaquetadura o una junta.