

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 580**

51 Int. Cl.:

C09J 133/18	(2006.01) B32B 25/16	(2006.01)
C08J 5/12	(2006.01) C09J 4/06	(2006.01)
C09J 109/00	(2006.01)	
C09J 109/02	(2006.01)	
C09J 179/02	(2006.01)	
B32B 7/12	(2006.01)	
B32B 25/10	(2006.01)	
C08F 220/42	(2006.01)	
C09J 109/04	(2006.01)	
C09J 115/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2013 PCT/JP2013/072952**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14034698**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2013 E 13832375 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2891694**

54 Título: **Composición de agente adhesivo**

30 Prioridad:

31.08.2012 JP 2012190944

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

10.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAKAMOTO, MASATO y
NAKASHIMA, TOMONORI**

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 2 680 580 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 agente adhesivo

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de adhesivo que contiene un látex de caucho de nitrilo altamente saturado.

Técnica anterior

Los materiales compuestos de caucho y fibra se usan para correas, mangueras de caucho, diafragmas y otros numerosos campos. En el campo de las correas, son las correas dentadas para uso en automóviles, correas poli-estriadas, correas lapeadas, correas en V etc. Normalmente, están compuestas de material textil de base con forma de textil tejido y caucho. Por ejemplo en las correas en V, las correas están rodeadas por un lienzo para protección mientras que en las correas dentadas, las partes dentadas tienen una tela de recubrimiento laminada sobre ellas.

Como el caucho, en el pasado, se ha usado principalmente el caucho resistente a aceite de caucho de cloropreno o caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, pero en los últimos años, para satisfacer las regulaciones de emisión de automóviles, compartimentos de motor más pequeños para aligerar el peso de los automóviles, compartimentos de motor cerrados para reducir el ruido etc., se demanda resistencia al calor. Por esta razón, ha empezado a usarse un caucho de nitrilo altamente saturado provisto tanto de alta resistencia al calor como de resistencia al aceite.

En este sentido, si se usa una correa dentada como un ejemplo, las partes dentadas se protegen mediante un tejido base de nailon, pero para elevar la fuerza de enlace entre el caucho y el tejido base y suprimir la abrasión debido al acoplamiento entre la correa y el engranaje, en general, el tejido base se ha tratado mediante un pegamento de caucho basado en disolvente. Sin embargo, recientemente, se ha deseado eliminar la contaminación ambiental debido a disolventes orgánicos, y el tratamiento con aglutinante acuoso que tiene lugar en el tratamiento mediante un pegamento de caucho basado en disolvente.

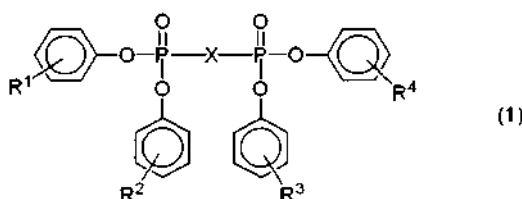
Como tal técnica para el tratamiento mediante un aglutinante acuoso, el Documento de Patente 1 desvela una composición de adhesivo que contiene un látex de caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupo carboxilo y resina de resorcinol formaldehído. Sin embargo, junto con el mayor rendimiento en compartimentos de motor en automóviles, las demandas sobre los materiales cada vez son más severas. Además, se buscan composiciones de adhesivo que puedan formar capas de adhesivo que tienen excelente resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua.

El documento JP H05 39364 A se refiere al problema de aumentar la resistencia adhesiva entre una fibra de poliamida aromática y un caucho de nitrilo hidrogenado en un producto que consiste en caucho de nitrilo reforzado con la fibra. Como una solución para el problema, el documento describe una fibra de poliamida aromática que se trata con una solución (A) que contiene una resina epoxi de bisfenol A que tiene al menos dos grupos epoxi en la molécula y un peso molecular promedio de 2.500-5.500 y un curativo para la misma, y con una solución (B o C) que contiene la resina, el curativo y un caucho de nitrilo hidrogenado o un compuesto que tiene un grupo epoxi y un doble enlace; o la fibra se trata con una solución (D) que contiene una resina reactiva que tiene al menos dos átomos de hidrógeno activos en la molécula y un peso molecular promedio de 500-2.000 y un curativo para la misma, después con la solución A, y la solución B o C.

El documento JP H11 124559 A se refiere al problema de proporcionar una composición de adhesivo resistente al calor que mejore la resistencia al pelado, la resistencia al calor por soldadura y la resistencia al pelado a alta temperatura de un circuito impreso flexible, cuya disminución en la resistencia al pelado se previene incluso después de una exposición continua a largo plazo a alta temperatura y un circuito impreso flexible usando la composición. Como una solución al problema, el documento describe una composición de adhesivo resistente al calor que comprende (1) 100 partes en peso de resina epoxi, (2) de 30 a 100 partes en peso de caucho de nitrilo con un número de yodo de 0 a 100, (3) de 1 a 30 partes en peso de endurecedor y (4) de 0,1 a 5 partes en peso de al menos uno o dos aceleradores del endurecimiento elegidos entre un tetraborato, un fluoroborato y un octilato. Un circuito impreso flexible se prepara laminando y soldando una hoja metálica sobre una película eléctrica mediante esta composición de adhesivo resistente al calor.

El documento JP 2006 169446 A se refiere al problema de proporcionar una composición de adhesivo útil para un producto curado adhesivo con excelente resistencia al calor y para una película de cobertura usando la misma, que también es útil para producir estos productos. Como una solución al problema, el documento describe una composición de adhesivo que comprende (A) una resina epoxi, (B) un caucho de acrilonitrilo-butadieno reticulado modificado con ácido carboxílico, (C) un agente de curado, (D) un acelerador del curado y (E) una carga inorgánica. El producto curado se prepara a partir de la composición y tiene una fase continua que está comprendida por la resina epoxi curada, y una fase dispersada, que está comprendida por el componente (B) contenido en la fase continua y cuyo diámetro de grano promedio no es mayor de 1 µm, y cuyo módulo de almacenamiento es de al menos 200 MPa a 85 °C. La película cobradora tiene una capa de película aislante eléctrica y una capa de adhesivo comprendida por la composición y colocada sobre la capa de película.

El documento JP 2006 328114 A se refiere al problema de proporcionar una composición de adhesivo no halógena cuyo producto curado presenta un excelente retardo de llama y resistencia a la migración y una hoja adhesiva, una película cobertora y un laminado de revestimiento de cobre obtenido usando la composición. Como una solución al problema, el documento describe una composición de adhesivo retardante de llama que comprende (A) una resina epoxi sin halógeno, (B) una resina termoplástica y/o un caucho sintético, (C) un agente de curado, (D) un compuesto de éster fosfato condensado aromático que no contiene nitrógeno, (E) un acelerador del curado y (F) un compuesto de ácido organofosfórico que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula general (1) (en la que cada uno de R¹-R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; y X es un grupo orgánico bivalente que contiene nitrógeno). La hoja adhesiva tiene una capa compuesta de la composición y una capa protectora que cubre la capa compuesta de la composición. La película cobertora comprende una película eléctricamente aislante y una capa compuesta de la composición formada sobre la película. El laminado revestido con cobre flexible comprende una película eléctricamente aislante, una capa compuesta de la composición formada sobre la película y una lámina de cobre.



El documento JP S62 263271 A se refiere a una composición de adhesivo adecuada para enlace entre metal y NBR hidrogenado, obtenida disolviendo una combinación NBR hidrogenada y una combinación de resina fenólica novolak en un disolvente de cetona o hidrocarburo aromático. El documento describe: (A) una combinación NBR hidrogenada con un agente de reticulación y otros agentes de combinación y (B) una combinación de resina fenólica novolak mezclada con un agente de curado se disuelven en (C) un disolvente que consiste en una cetona, hidrocarburo aromático o una mezcla de los mismos para dar una composición de adhesivo. La razón de combinación preferentemente es de 50-150 partes en peso de resina fenólica novolak basado en 100 partes en peso de NBR hidrogenado y una concentración de la combinación de los componentes A y B en el disolvente C es preferentemente 5-15 % en peso.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: publicación de Patente Japonesa n.º 6-286015A

Divulgación de la invención

Problema que debe resolver la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de adhesivo que pueda formar una capa de adhesivo que tenga excelente resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua.

Medios para resolver los problemas

Los inventores han realizado una investigación intensiva para resolver el problema anterior y, como resultado, han descubierto que el objeto anterior se consigue usando una composición de adhesivo que contiene un látex de caucho de nitrilo altamente saturado que contiene unidades monoméricas específicas en cantidades específicas y un compuesto de amina polivalente y, de esta manera, completaron la presente invención.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que contiene un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que tiene del 10 al 55 % en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, del 25 al 89 % en peso de unidades de monómero de dieno conjugado y del 1 al 20 % en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y tiene un índice de yodo que se determina de acuerdo con JIS K6235 de 120 o menor y un compuesto de amina polivalente (B).

En la presente invención, las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado son preferentemente unidades de monómero de monoalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, más preferente unidades de maleato de mono-n-butilo.

En la presente invención, una razón de contenido de compuesto de amina polivalente (B) es preferentemente de 0,001 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A).

Además, el compuesto de amina polivalente (B) usado en la presente invención es preferentemente polietilenimina, y la polietilenimina preferentemente tiene un peso molecular promedio en peso (Pm) de 100 a 1.000.000.

Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado obtenido mediante el enlace de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado entre sí mediante la composición de adhesivo anterior y el uso de acuerdo con la reivindicación 8.

5 **Efectos de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que puede formar una capa de adhesivo que tiene excelente resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua.

Descripción de las realizaciones

10 La composición de adhesivo de la presente invención contiene un látex de caucho de nitrilo altamente saturado (A) que tiene del 10 al 55 % en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, del 25 al 89 % en peso de unidades de monómero de dieno conjugado y del 1 al 20 % en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y tiene un índice de yodo de 120 o menor y un compuesto de amina polivalente (B).

Caucho de nitrilo altamente saturado (A)

15 El caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención es caucho que se obtiene mediante una etapa de copolimerización de un monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, un monómero de dieno conjugado, un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y, según sea necesario, otros monómeros que pueden copolimerizarse con los monómeros anteriores y que tienen un índice de yodo de 120 o menor.

20 El monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado no está particularmente limitado siempre y cuando sea un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que tenga un grupo nitrilo. Por ejemplo, pueden mencionarse acrilonitrilo; α -cloroacrilonitrilo, α -bromoacrilonitrilo, y otros α -halogenoacrilonitrilos; metacrilonitrilo y otros α -alquilacrilonitrilos. Entre estos también, son preferibles acrilonitrilo y metacrilonitrilo, mientras que el acrilonitrilo es particularmente preferible. Pueden usarse monómeros de nitrilo α,β -etilénicamente insaturados como un único tipo en solitario o
25 como una pluralidad de tipos combinados.

El contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es del 10 al 55 % en peso con respecto a las unidades de monómero total que forman el caucho de nitrilo altamente saturado (A), preferentemente del 20 al 53 % en peso, adicionalmente preferentemente del 25 al 50 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, la capa de adhesivo curada obtenida (la
30 capa de la composición de adhesivo curada que se forma después del enlace mediante el uso de la composición de adhesivo de la presente invención) es susceptible de fallar con respecto a la resistencia al aceite, mientras que si a la inversa, es demasiado grande, puede fallar la resistencia en frío.

El monómero de dieno conjugado no está particularmente limitado, pero son preferibles 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y otros monómeros de dieno conjugado que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, el 1,3-butadieno e isopreno son más preferibles y el 1,3-butadieno es particularmente preferible. Los
35 monómeros de dieno conjugados pueden usarse como un único tipo en solitario o como una pluralidad de tipos combinados.

El contenido de unidades de monómero de dieno conjugado es del 25 al 89 % en peso con respecto a las unidades de monómero total que forman el caucho de nitrilo altamente saturado (A), preferentemente del 32 al 78 % en peso, adicionalmente preferentemente del 40 al 73 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado es demasiado pequeño, la capa de adhesivo curada obtenida es susceptible de fallar con respecto a flexibilidad, mientras que si, a la inversa, es demasiado grande, pueden verse afectadas la resistencia al calor y la estabilidad frente a resistencia química. Obsérvese que el contenido de las unidades de monómero de dieno conjugado anteriores es el contenido que incluye las partes hidrogenadas cuando se realiza la última hidrogenación explicada del copolímero.
45

Como el monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, pueden mencionarse monometil maleato, monoetil maleato, monopropil maleato, mono-n-butil maleato, monometil fumarato, monoetil fumarato, monopropil fumarato, mono n-butil fumarato, monometil itaconato, monoetil itaconato, monopropil itaconato, mono n-butil itaconato, monometil citraconato, monoetil citraconato, monopropil citraconato, mono n-butil citraconato, y otros monómeros de monoalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado; monociclopentil maleato, monociclohexil maleato, monocicloheptil maleato, monociclopentil fumarato, monociclohexil fumarato, monocicloheptil fumarato, monociclopentil itaconato, monociclohexil itaconato, monocicloheptil itaconato, monociclopentil citraconato, monociclohexil citraconato, monocicloheptil citraconato, y otros monómeros de monocicloalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado; monometilciclopentil maleato, monoetilciclopentil maleato, monometilciclopentil fumarato, monoetilciclopentil fumarato, monometilciclopentil itaconato, monoetilciclopentil itaconato, monometilciclopentil citraconato, monoetilciclopentil citraconato, y otros monómeros de monoalquilcicloalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado; mono 2-hidroxietil
55

- maleato, mono 3-hidroxipropil maleato, mono 2-hidroxietil fumarato, mono 2-hidroxipropil fumarato, mono 2-hidroxietil itaconato, mono 3-hidroxipropil itaconato, mono 2-hidroxietil citraconato, y otros monómeros de monohidroalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado; monociclohexenil maleato, monociclohexenil fumarato, y otros monómeros de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado que tienen estructuras alicíclicas, pero puesto que el efecto de la presente invención resulta mucho más notable, es preferible un monómero de monoalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, un monoalquil éster de ácido maleico es más preferible y maleato de mono n-butilo es particularmente preferible. Obsérvese que el número de átomos de carbono de los grupos alquilo de los ésteres de alquilo anteriores es preferentemente de 2 a 8.
- El contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es del 1 al 20 % en peso con respecto a las unidades de monómero total, preferentemente del 2 al 15 % en peso, más preferentemente del 2 al 10 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado está en el intervalo anterior, una composición de adhesivo puede formar una capa de adhesivo que tiene excelente resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua que se obtiene fácilmente.
- Además, el caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención puede ser uno que se obtiene por copolimerización, dentro de un intervalo que no afecta el efecto de la presente invención, además del monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, monómero de dieno conjugado y monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, otros monómeros que pueden copolimerizar con el mismo.
- Como tales otros monómeros, puede ilustrarse etileno, un monómero de α -olefina, monómero de vinilo aromático, un monómero que contiene grupo carboxilo distinto de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado (incluyendo un anhídrido de ácido carboxílico polivalente), un monómero de éster de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado (uno que no tiene un grupo carboxilo (libre) no sustituido, no esterificado), un monómero de vinilo que contiene flúor, un agente antienviejecimiento copolimerizable.
- Como el monómero de α -olefina, puede mencionarse uno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono es preferible, por ejemplo propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno.
- Como el monómero de vinilo aromático, por ejemplo, puede mencionarse estireno, α -metilestireno, vinil piridina.
- Como el monómero que contiene grupo carboxilo distinto de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado (incluyendo anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes), pueden mencionarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico y otros monómeros de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturados; ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido alilmalónico, ácido tetracónico y otros ácidos carboxílicos polivalentes α,β -etilénicamente insaturados; anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido citracónico y otros anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes α,β -insaturados.
- Como el monómero de éster de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado (uno que no tiene un grupo carboxilo (libre) no sustituido no esterificado), por ejemplo, metil acrilato, etil acrilato, n-butil acrilato, n-dodecil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato y otros ésteres de ácido (met)acrílico (abreviatura de "éster de ácido metacrílico y éster de ácido acrílico", lo mismo se aplica a continuación) que tienen un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono; pueden mencionarse metoximetil acrilato, 2-metoxietil acrilato, 2-metoxietil metacrilato y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen un grupo alcoalquilo con 2 a 12 átomos de carbono; α -cianoetil acrilato, α -cianoetil metacrilato, α -cianobutil metacrilato y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen un grupo cianoalquilo con 2 a 12 átomos de carbono; 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 2-hidroxietil metacrilato y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen un grupo hidroxialquilo con 1 a 12 átomos de carbono; trifluoroetil acrilato, tetrafluoropropil metacrilato y otros ésteres de ácido (met)acrílico que tienen un grupo fluoroalquilo con 1 a 12 átomos de carbono; dimetil maleato, dimetil fumarato, dimetil itaconato, dietil itaconato y otros dialquil ésteres de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturados; dimetilaminometil acrilato, dietilaminoetil acrilato y otros ésteres de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturados que contienen el grupo dialquilamino.
- Como el monómero de vinilo que contiene flúor pueden mencionarse, por ejemplo, fluoroetilviniléter, fluoropropilviniléter, o-trifluorometilestireno, vinilpentafluorobenzoato, difluoroetileno, tetrafluoroetileno.
- Como el agente antienviejecimiento copolimerizable, pueden mencionarse, por ejemplo, N-(4-anilino)acrilamida, N-(4-anilino)metacrilamida, N-(4-anilino)cinamamida, N-(4-anilino)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinil benciloxi)anilina, N-fenil-4-(4-vinil benciloxi)anilina.
- Estos otros monómeros copolimerizables pueden usarse conjuntamente en pluralidades de tipos. El contenido de las unidades de los otros monómeros es preferentemente del 40 % en peso o menor con respecto a las unidades de monómero total, más preferentemente del 30 % en peso o menor, adicionalmente preferentemente del 10 % en peso o menor.
- El caucho de nitrilo altamente saturado (A) tenía un índice de yodo de 120 o menor, preferentemente 60 o menor, particularmente preferentemente 30 o menor. Si el caucho de nitrilo altamente saturado (A) tiene un alto índice de

yodo, la capa de adhesivo curada obtenida es susceptible de fallar con respecto a la resistencia al calor y la resistencia al ozono.

El caucho de nitrilo altamente saturado (A) tiene una viscosidad Mooney de polímero (ML_{1+4} , 100 °C) preferentemente de 15 a 250, más preferentemente de 20 a 200, particularmente preferentemente de 30 a 150. Si el caucho de nitrilo altamente saturado (A) tiene una viscosidad Mooney de polímero que es demasiado baja, la capa de adhesivo curada obtenida es susceptible de fallar con respecto a resistencia mecánica, mientras que a la inversa, si es demasiado alta, la capacidad de enlace es susceptible de fallar.

El látex del caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado para la composición de adhesivo de la presente invención se obtiene copolimerizando los monómeros mencionados anteriormente y, según la necesidad, tratando el copolímero obtenido (X) (a continuación, simplemente denominado en ocasiones "caucho de nitrilo") por un procedimiento convencionalmente conocido para hidrogenar dobles enlaces carbono-carbono en el mismo y además, según sea necesario, emulsionarlo.

El procedimiento de polimerización no está particularmente limitado y puede estar basado en cualquier procedimiento de polimerización conocido pero, desde el punto de vista de la productividad industrial, es preferible el procedimiento de polimerización en emulsión.

Como el procedimiento específico en el caso de la hidrogenación, pueden mencionarse (i) el procedimiento de hidrogenar un copolímero (X) en estado del látex usando hidrógeno gaseoso, (ii) el procedimiento de añadir átomos de hidrógeno a un copolímero (X) en el estado de látex usando hidrazina u otro agente reductor, (iii) el procedimiento de coagular y secar un copolímero (X) en el estado de látex para separarlo, después disolverlo en un disolvente orgánico, hidrogenar el copolímero disuelto (X), después convertirlo en un estado de látex mediante el procedimiento de emulsión con transferencia de fase pero, desde el punto de vista de mejorar la productividad, es preferible el procedimiento (i) anterior.

Como el procedimiento de polimerización en emulsión, puede emplearse el procedimiento conocido convencionalmente.

El emulsionante que se usa para la polimerización normalmente es un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero. Entre estos también, es preferible un tensioactivo aniónico. La cantidad de uso no está particularmente limitada, pero desde el punto de vista de la fuerza de enlace de la composición de adhesivo que se obtiene a partir de este látex, es de 1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del monómero total, preferentemente un intervalo de 2 a 6 partes en peso. Además, el iniciador de polimerización también puede ser uno que se use habitualmente.

Además, el sistema de polimerización no está particularmente limitado. Puede usarse cualquiera de un sistema discontinuo, un sistema semicontinuo y un sistema continuo. La temperatura de polimerización y la presión tampoco están limitadas.

Obsérvese que, cuando la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono en el copolímero (X) (aquellos derivados de las unidades de monómero de dieno conjugado) es pequeña y por esta razón el caucho de nitrilo que se obtiene por polimerización en emulsión tiene un índice de yodo como el valor deseado o menor, no es necesario realizar obligatoriamente la hidrogenación.

En el procedimiento del punto (i) anterior, es preferible, si fuera necesario, añadir agua al látex del copolímero (X) que se prepara por polimerización en emulsión tal como para diluir el mismo y suministrar hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación tal como para realizar una reacción de hidrogenación.

El catalizador de hidrogenación no está particularmente limitado siempre y cuando sea un compuesto que sea difícil de degradar en agua.

Como ejemplos específicos, pueden mencionarse, como un catalizador de paladio, una sal de paladio de ácido fórmico, ácido propiónico, ácido láurico, ácido succínico, ácido oleico, ácido ftálico u otro ácido carboxílico; cloruro de paladio, dicloro(ciclooctadieno)paladio, dicloro(norbornadieno)paladio, hexacloropaladato de amonio (IV) u otros cloruros de paladio; yoduro de paladio u otros yoduros; sulfato de paladio dihidrato.

Entre estos también son particularmente preferibles una sal de paladio de ácido carboxílico, dicloro(norbornadieno)paladio y hexacloropaladato de amonio (IV).

La cantidad de uso del catalizador de hidrogenación puede determinarse adecuadamente, aunque es preferible 5 a 6.000 ppm en peso con respecto al copolímero (X), más preferentemente de 10 a 4.000 ppm en peso.

La temperatura de reacción de la reacción de hidrogenación es preferentemente de 0 a 300 °C, más preferentemente de 20 a 150 °C, particularmente preferentemente de 30 a 100 °C

Si la temperatura de reacción es demasiado baja, la velocidad de reacción es susceptible de fallar, mientras que si a la inversa, es demasiado alta, puede ocurrir la hidrogenación de los grupos nitrilo u otra reacción secundaria.

La presión de hidrógeno es preferentemente de 0,1 a 30 MPa, más preferentemente de 0,5 a 20 MPa. Además el tiempo de reacción es preferentemente de 1 a 15 horas, particularmente preferentemente de 2 a 10 horas.

5 El látex obtenido de esta manera del caucho de nitrilo altamente saturado (A) tiene un tamaño de partícula promedio de preferentemente 0,01 a 0,5 μm . Además, el látex preferentemente tiene una concentración del contenido de sólidos para evitar la agregación del 65 % en peso o menor, particularmente preferentemente del 5 al 60 % en peso.

La composición de adhesivo de la presente invención contiene un látex de caucho de nitrilo altamente saturado (A).

El contenido del caucho de nitrilo altamente saturado (A) en la composición de adhesivo de la presente invención es preferentemente del 5 al 60 % en peso, particularmente preferentemente del 10 al 50 % en peso.

Compuesto de amina polivalente (B)

10 La composición de adhesivo de la presente invención contiene un compuesto de amina polivalente (B) además del caucho de nitrilo altamente saturado (A) mencionado anteriormente. El compuesto de amina polivalente (B) actúa como un agente de reticulación para provocar que se reticule el caucho de nitrilo altamente saturado (A) mencionado anteriormente.

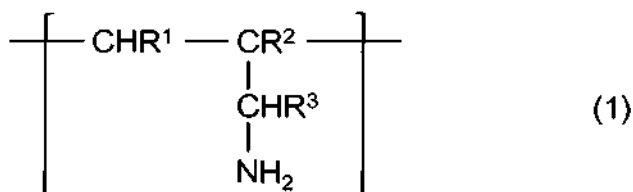
15 El compuesto de amina polivalente (B) no está particularmente limitado siempre y cuando sea un compuesto que tenga dos o más grupos amino o uno que se convierte en un compuesto que tiene dos o más grupos amino en el momento de la reticulación, pero, por ejemplo, pueden mencionarse un compuesto de amina polivalente alifático, un compuesto de amina polivalente aromático.

20 Como el compuesto de amina polivalente alifático, puede mencionarse hexametildiamina, hexametildiamina carbamato, N,N'-dicinamildien-1,6-hexanodiamina u otro compuesto que tenga dos grupos amino (incluyendo aquellos que se convierten en una forma de grupos amino en el momento de la reticulación); polialilamina, polietilenimina, polipropilenimina, polibutadienimina u otro compuesto polimérico que tenga una pluralidad de grupos amino (incluyendo aquellos que se convierten en una forma de grupos amino en el momento de la reticulación). Estos pueden usarse como tipos individuales o como pluralidades de tipos combinados.

25 Además, como el compuesto de amina polivalente aromática puede mencionarse, 4,4'-metilendianilina, m-fenilendiamina, 4,4'-di-aminodifeniléter, 3,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-(m-fenilendiisopropiliden)dianilina, 4,4'-(p-fenilendiisopropiliden)dianilina, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 4,4'-diaminobenzanilida, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, m-xilendiamina, p-xilendiamina, 1,3,5-bencenotriamina. Estos pueden usarse como un único tipo o como pluralidades de tipos combinados.

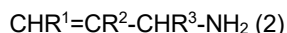
30 Entre estos también, desde el punto de vista del alto efecto de mejorar la resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua cuando se usa como un aglutinante, son preferibles hexametildiamina carbamato, polialilamina y polietilenimina, mientras que la polietilenimina es particularmente preferible.

La polialilamina es un polímero que contiene unidades de la siguiente fórmula general (1).

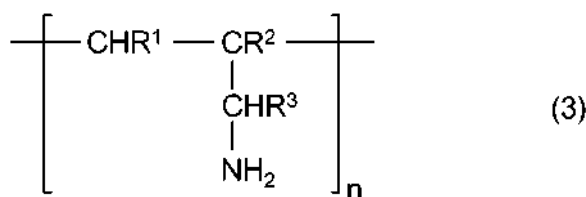


35 En la fórmula general (1) anterior, R^1 , R^2 y R^3 son respectivamente, uno seleccionado de un grupo compuesto de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede tener sustituyentes, un grupo arilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono que puede tener sustituyentes y un átomo de halógeno. Preferentemente, entre R^1 , R^2 y R^3 , al menos uno es un átomo de hidrógeno, particularmente preferentemente todos R^1 , R^2 y R^3 son átomos de hidrógeno.

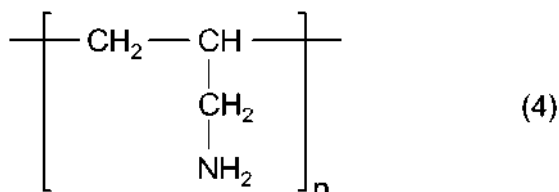
40 Obsérvese que la polialilamina puede ser una que tiene unidades expresadas por la fórmula general (1). Por ejemplo, puede ser un homopolímero del monómero basado en alilamina expresado mediante la siguiente fórmula general (2) o un polímero de bloques o un polímero aleatorio del monómero basado en alilamina expresado por la siguiente fórmula general (2) y un monómero que puede copolimerizarse con este, pero desde el punto de vista de un mayor efecto de adición, es preferible un homopolímero de un monómero basado en alilamina o un polímero de bloques de un monómero basado en alilamina y un monómero copolimerizable. Es decir, como la polialilamina, es
45 preferible una que contiene un polímero (de bloques) de la siguiente fórmula general (3).



(en la fórmula general formula (2), R^1 , R^2 y R^3 son similares a la fórmula general (1) anterior)



En la fórmula general (3) anterior, R¹, R² y R³ son similares a la fórmula general (1) y, de la misma manera que la fórmula general (1), todos R¹, R² y R³ son particularmente preferentemente átomos de hidrógeno. Es decir, como una polialilamina, es particularmente preferible una que contiene un polímero (de bloques) de la siguiente fórmula general (4).



En la fórmula general (3) y la fórmula general (4), "n" es un número entero de 5 a 1.000.000, preferentemente de 5 a 100.000, más preferentemente de 10 a 10.000, particularmente preferentemente de 15 a 1.000.

El peso molecular promedio en peso (Pm) de la polialilamina no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de ser capaz de obtener adecuadamente el efecto de mejorar la resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua, es preferentemente de 300 a 60.000.000, más preferentemente 300 a 6.000.000, adicionalmente preferentemente de 600 a 600.000, preferentemente de 800 a 60.000.

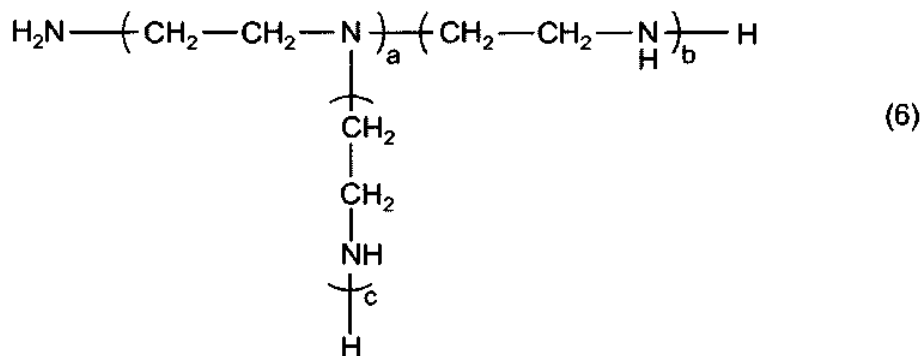
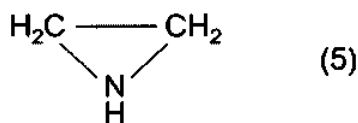
Además, como la polialilamina, es preferible una donde la relación de contenido de las unidades de la fórmula general (1) anterior es del 50 % en peso o mayor, mientras que el 70 % mayor es más preferible, mientras que una donde la razón del contenido de las unidades de la fórmula general (1) anterior es del 100 % en peso es particularmente preferible.

La polialilamina se produce, por ejemplo, polimerizando el monómero basado en alilamina de la fórmula general (2) anterior, según sea necesario, en la presencia conjunta de un monómero que puede copolimerizarse con el monómero basado en alilamina, por el procedimiento que se desvela en la Publicación de Patente Japonesa N.º 2-14364B2, Publicación de Patente Japonesa N.º 2001-253905A y Publicación de Patente Japonesa N.º 2010-47688A.

Como el monómero basado en alilamina, puede mencionarse monoalilamina (lo mismo que 2-propen-1-amina), 3-metil-2-propen-1-amina, 3-etil-2-propen-1-amina, 3-butil-2-propen-1-amina, 3-fenil-2-propen-1-amina, 3-tolil-2-propen-1-amina, 3-cloro-2-propen-1-amina, 3-bromo-2-propen-1-amina, 2-metil-2-propen-1-amina, 2-etil-2-propen-1-amina, 2-butil-2-propen-1-amina, 2-fenil-2-propen-1-amina, 2-tolil-2-propen-1-amina, 2-cloro-2-propen-1-amina, 2-bromo-2-propen-1-amina, pero puesto que el efecto de la presente invención se hace mucho más notable, es preferible monoalilamina.

Como el monómero que puede polimerizarse con un monómero basado en alilamina puede mencionarse, vinilpirrolidona, cloruro de β-metacrililoioxietiltrimetilamonio, dimetilaminoetil metacrilato, metilvinilcetona, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, hidroxietil acrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, cloruro de vinilo, vinil isocianato, metilviniléter, vinilpiridina, acroleína, metil acrilato, metil metacrilato.

Además, la polietilenimina es un polímero que se obtiene por polimerización de la etilenimina de la siguiente fórmula (5) y es un polímero que tiene una estructura ramificada y grupos amino de primarios a terciarios. Normalmente es un polímero que tiene estructuras de la siguiente fórmula general (6).



(en la fórmula general anterior (6), "a", "b" y "c" son respectiva e independientemente 0 o números enteros positivos. Sin embargo, al menos uno de "a", "b" o "c" es un número entero positivo.)

Obsérvese que, la polietilenimina típicamente es una que tiene la estructura de la fórmula general (6) anterior, pero que puede ser también una en la que en la fórmula general (6) anterior, se forme aún otra cadena ramificada de una manera que se sustituye los átomos de nitrógeno en la cadena ramificada (es decir, los átomos de nitrógeno que están contenidos en las unidades de repetición en las que el número de unidades de repetición es "c") o puede ser también una en la que se forma aún otra cadena ramificada. Adicionalmente, puede ser una en la que una pluralidad de cadenas ramificadas se forman secuencialmente a partir de esta otra cadena ramificada. Es decir, la polietilenimina puede ser una que tenga un mayor número de estructuras ramificadas. Además, en la presente invención, como la polietilenimina, puede usarse un copolímero obtenido copolimerizando una etilenimina de la fórmula (5) anterior y otro monómero que puede copolimerizarse con este, o una obtenida modificando este con diversos agentes de modificación.

Además, en la fórmula general (6) anterior, las unidades de repetición en las que el número de unidades de repetición es "a" y las unidades de repetición en las que el número de unidades de repetición es "b" normalmente se disponen aleatoriamente entre sí.

El peso molecular promedio en peso (Pm) de la polietilenimina no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de obtener adecuadamente el efecto de mejorar la resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua, es preferentemente de 100 a 1.000.000, más preferentemente de 100 a 100.000, adicionalmente preferentemente de 150 a 50.000, particularmente preferentemente de 150 a 5.000.

En la composición de adhesivo de la presente invención, el contenido del compuesto de amina polivalente (B) es preferentemente de 0,001 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente de 0,01 a 80 partes en peso, adicionalmente preferentemente de 0,1 a 40 partes en peso, particularmente preferentemente de 0,2 a 10 partes en peso. Si el contenido del compuesto de amina polivalente (B) es excesivamente grande, la capa de adhesivo curada obtenida es susceptible de terminar fallando con respecto a flexibilidad. Además, si es excesivamente pequeña, la capa de adhesivo curada obtenida es susceptible de terminar deteriorándose con respecto a resistencia mecánica y resistencia a la abrasión.

Material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado

Como el material compuesto que se obtiene mediante el enlace de la composición de adhesivo de la presente invención, puede mencionarse, por ejemplo, un material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado que está compuesto por un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado. Tal material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado normalmente puede obtenerse enlazando un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado mediante la composición de adhesivo mencionada anteriormente de la presente invención.

La forma del material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado no está particularmente limitada, pero pueden mencionarse una que está comprendida por el material base de fibra y el caucho de nitrilo altamente saturado enlazados entre sí, una que está comprendida del caucho de nitrilo altamente saturado en el que está embebido parte o todo el material base de fibra.

El tipo de fibra que forma el material base de fibra no está particularmente limitado pero, como un ejemplo específico, puede mencionarse fibra de poliéster, fibra de nailon, fibra de vinilo, fibra de aramida (poliamida aromática), fibra de vidrio, algodón, fibra de rayón.

La forma del material base de fibra no está particularmente limitada. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse filamentos, fibras cortas, cordones, cuerdas, material textil tejido (lona). Estos pueden seleccionarse adecuadamente de acuerdo con la aplicación del material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado. Por ejemplo, es posible usar un material base de fibra en forma de cordón para obtener una correa dentada fabricada de núcleos que contienen caucho de nitrilo altamente saturado. Además, es posible usar una lona u otro material base de fibra para tela base para obtener una correa dentada fabricada de caucho de nitrilo altamente saturado cubierto con el material base.

El caucho de nitrilo altamente saturado para formar un material compuesto con un material base de fibra que se usa para un material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado (a continuación, para diferenciarlo del caucho de nitrilo altamente saturado (A) mencionado anteriormente que forma la composición de adhesivo, se hará referencia la mismo como el "caucho de nitrilo altamente saturado (C)" que es un copolímero que se obtiene copolimerizando un dieno conjugado y un nitrilo α,β -etilénicamente insaturado como ingredientes esenciales de monómero y, según se desee, monómero que puede copolimerizarse con estos e hidrogenar el copolímero según sea necesario.

Como los monómeros copolimerizables, pueden mencionarse aquellos similares a "monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado" u "otros monómeros copolimerizables" que se usan para la síntesis de caucho de nitrilo altamente saturado (A) que forma parte de la composición de adhesivo mencionada anteriormente.

Obsérvese que el "caucho de nitrilo altamente saturado (C)" puede ser también un caucho de nitrilo altamente saturado de la misma composición que el "caucho de nitrilo altamente saturado (A)".

Como ejemplos específicos del caucho de nitrilo altamente saturado (C), puede mencionarse un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo altamente saturado que contiene el grupo carboxilo, un caucho de copolímero de isopreno-butadieno-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de isopreno-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-metilacrilato-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-ácido acrílico-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-etileno-acrilonitrilo altamente saturado.

Entre estos, en particular, como el caucho de nitrilo altamente saturado (C) para un material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado que se usa para aplicaciones en automóvil, desde el punto de vista de resistencia al aceite y resistencia al calor, es preferible el caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo altamente saturado.

El caucho de nitrilo altamente saturado (C) tiene una tasa de hidrogenación de un índice de yodo de 120 o menor, preferentemente 100 o menor, más preferentemente 50 o menor. Si el índice de yodo es demasiado alto, el material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado es susceptible de fallar con respecto a la resistencia al calor.

El contenido de las unidades de monómero de acrilonitrilo del caucho de nitrilo altamente saturado (C) es preferentemente del 10 al 60 % en peso, más preferentemente del 15 al 50 % en peso, particularmente preferentemente del 20 al 50 % en peso. Si el contenido de las unidades de monómero de acrilonitrilo es demasiado pequeño, el material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado es susceptible de tener una peor resistencia al aceite mientras que si a la inversa es demasiado grande, la resistencia en frío puede fallar.

Además, el caucho de nitrilo altamente saturado (C) tiene una viscosidad Mooney (ML_{1+4} , 100 °C) de preferentemente de 10 a 300, más preferentemente de 20 a 250, particularmente preferentemente de 30 a 200. Si la viscosidad Mooney es demasiado pequeña, la conformabilidad y las propiedades mecánicas son susceptibles de fallar, mientras que si son demasiado grandes puede fallar la conformabilidad.

Al caucho de nitrilo altamente saturado (C) puede añadirsele, adecuadamente, azufre, un agente reticulante basado en peróxido, un agente reticulante de poliamina u otro agente reticulante y también aditivos que se combinan normalmente con el mismo en el momento del procesamiento del caucho, tal como negro de humo, sílice, fibras cortadas u otros agentes de refuerzo; un agente antienviejecimiento; plastificante; pigmento; antiadherente; adyuvante de trabajado; agente de prevención del vulcanizado u otros agentes de composición.

El procedimiento de obtención del material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado no está particularmente limitado sino que, por ejemplo, puede mencionarse el procedimiento de usar inmersión para depositar la composición de adhesivo de la presente invención sobre el material base de fibra, colocar el material base de fibra sobre el cual se deposita la composición de adhesivo de la presente invención sobre el caucho de nitrilo altamente saturado (C) y calentar y presionar el mismo.

El prensado puede realizarse usando una máquina de moldeo por compresión (prensa), rodillo metálico, máquina de moldeo por inyección.

La presión de la operación de prensado preferentemente es de 0,5 a 20 MPa, más preferentemente de 2 a 10 MPa, la temperatura del calentamiento es preferentemente de 130 a 300 °C, más preferentemente de 150 a 250 °C, y el tiempo de operación es preferentemente de 1 a 180 minutos, más preferentemente de 5 a 120 minutos.

Debido a este procedimiento, la vulcanización y el conformado del caucho de nitrilo altamente saturado (C) y el enlace entre el material base de fibra y el caucho de nitrilo altamente saturado (C) puede realizarse simultáneamente.

Obsérvese que, en la superficie interior del molde de la prensa o la superficie del rodillo, puede formarse un molde para realizar la forma de la superficie deseada del caucho de nitrilo altamente saturado (C) del material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado diana.

Además, como una realización del material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado, puede mencionarse un material compuesto formado por material base de fibra-caucho de nitrilo altamente saturado-material base de fibra.

Un material compuesto formado por material base de fibra-caucho de nitrilo altamente saturado-material base de fibra está compuesto, por ejemplo de un material base de fibra (puede ser un material compuesto de dos o más tipos de materiales base de fibra) y un material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado combinados.

Específicamente, un material base de fibra constituido por un hilo torsionado, caucho de nitrilo altamente saturado (C) y un material base de fibra constituido por un material textil base puede superponerse (en este momento, el hilo torsionado y el material textil base pueden tener la composición de adhesivo de la presente invención adecuadamente depositada sobre ellos) y calentarse hasta que se presiona para obtener un material compuesto formado por material base de fibra-caucho de nitrilo altamente saturado-material base de fibra.

El material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado que se obtiene por enlazado mediante la composición de adhesivo de la presente invención tiene excelente resistencia mecánica, resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua.

Por esta razón, es preferible usarlo para correas planas, correas en V, correas en V estriadas, correas redondas, correas cuadradas, correas dentadas u otras correas, y es particularmente adecuado para correas sumergidas en aceite.

Además, el material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado que se obtiene por enlace mediante la composición de adhesivo de la presente invención puede usarse adecuadamente para mangueras, tubos, diafragmas.

Como la manguera, puede mencionarse una manguera de caucho de un solo tubo, una manguera de caucho multicapa, una manguera reforzada tejida, una manguera reforzada envuelta con tela. Como el diafragma, puede mencionarse un diafragma plano, un diafragma laminado.

El material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado que se obtiene por enlace mediante la composición de adhesivo de la presente invención puede usarse no solo para las aplicaciones anteriores, sino también como sellos, rollos de caucho u otros productos industriales. Como sellos, pueden mencionarse sellos rotatorios, de balanceo, de movimiento recíproco y otros sellos de posición móvil y como sellos de posición fija. Como sellos de posición móvil, puede mencionarse un sello de aceite, sello de pistón, sello mecánico, bota, cubierta para polvo, diafragma, acumulador. Como sellos de posición fija, puede mencionarse una junta tórica, diversas juntas.

Como los rodillos de caucho, pueden mencionarse rodillos de partes de impresoras, copiadoras y otro equipo OA; rodillos de alargado para uso en hilatura, rodillos de estirado para uso en hilatura y otros rodillos de procesamiento textil; rodillos tensores, rodillos de retención, rodillos de dirección u otros rodillos para fabricación de hierro.

Ejemplos

A continuación, se darán ejemplos para explicar la presente invención en detalle. Obsérvese que, las "partes" están basadas en peso a menos que se indique otra cosa.

Además, los ensayos y evaluaciones se realizaron mediante el siguiente procedimiento.

Análisis de la composición del caucho contenido en el látex de caucho de nitrilo altamente saturado

Las razones de contenido de unidades de monómero del caucho de nitrilo altamente saturado que están contenidas en el látex de caucho de nitrilo altamente saturado se midieron por el siguiente procedimiento.

En primer lugar, se añadió una cantidad en exceso de metanol a un látex de caucho de nitrilo altamente saturado, se extrajo el caucho precipitado, esto se agitó y se lavó con metanol varias veces, y el resultado se secó a presión reducida a 60 °C durante 24 horas para obtener un caucho de nitrilo altamente saturado. Las razones de los contenidos de las unidades de monómero que forman el caucho de nitrilo altamente saturado que se obtuvo de esta manera se midieron por el siguiente procedimiento.

Es decir, las razones de contenido de las unidades de maleato de mono n-butilo y unidades de ácido metacrílico se midieron por el siguiente procedimiento. En primer lugar, se añadieron 0,2 g de piezas cuadradas de 2 mm de caucho de nitrilo altamente saturado, 100 ml de 2-butanona y se agitó durante 16 horas para disolver el caucho, después se añadieron 20 ml de etanol y 10 ml de agua. Mientras se agitaba, se usó una solución en etanol que contenía agua que contenía 0,02 N de hidróxido de potasio para la valoración a temperatura ambiente usando timolftaleína como indicador. A continuación, a partir de los resultados de la valoración, se encontró el número de moles de los grupos carboxilo con respecto al caucho de nitrilo altamente saturado 100 g. El número de moles encontrado se convirtió a la cantidad de unidades de maleato de mono n-butilo o unidades de ácido metacrílico

La razón del contenido de las unidades de acrilonitrilo se midió de acuerdo con JIS K6383 midiendo el contenido de nitrógeno en el caucho de nitrilo altamente saturado por el procedimiento de Kjeldahl.

La razón de contenido de las unidades de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas) se calculó añadiendo una cantidad en exceso de metanol de la misma manera que antes al látex de caucho de nitrilo antes de la reacción de hidrogenación y lavando y secando el caucho precipitado para obtener el caucho de nitrilo antes de la reacción de hidrogenación y midiendo el índice de yodo (mediante JIS K 6235).

Además, las razones de contenido de las unidades de acrilato de n-butilo y unidades de acrilato de metoxietilo se encontró mediante el cálculo como los contenidos restantes de los contenidos totales de las unidades de acrilonitrilo, unidades 1,3-butadieno y unidades maleato de mono n-butilo que se encontraron a partir de los valores de medición anteriores.

Índice de yodo

El índice de yodo se midió basándose en JIS K 6235 usando caucho de nitrilo altamente saturado que se obtiene por un procedimiento similar al caso del análisis anterior de la composición del caucho.

Propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión y alargamiento) de una película curada de la composición de adhesivo

La composición de adhesivo se vertió en un molde de vidrio 23 cm vertical, 16 cm horizontal y se secó a 20 °C durante 96 horas. Después se desprendió del molde para obtener una película de 0,5 mm de espesor. Esta película se trató con calor a 170 °C durante 20 minutos para obtener una película curada de la composición de adhesivo.

A continuación, la película curada obtenida se troqueló con una forma de pesa del n.º 3 para preparar una pieza de ensayo. Esta pieza de ensayo se usó para realizar un ensayo de tracción basado en JIS K6251 a una velocidad de tracción de 300 mm/min y se midió la película curada para resistencia a la tracción, tensión de tracción y alargamiento.

Ensayo de impermeabilidad al agua de una película curada de la composición de adhesivo

Se siguió el mismo procedimiento que en el caso anterior para las propiedades físicas normales para obtener una película curada de una composición de adhesivo.

La película curada obtenida se cortó a un tamaño de 3 cm vertical, 2 cm horizontal y se sumergió en agua destilada a 90 °C durante 72 horas para medir el volumen de hinchado ΔV , antes y después de la inmersión en agua.

Obsérvese que el volumen hinchado ΔV (unidad: %) se calculó midiendo el volumen de la película curada antes y después de la inmersión en agua y resolviendo " $\Delta V = ([\text{Volumen después de la inmersión en agua}] - [\text{Volumen antes de la inmersión en agua}]) / ([\text{Volumen antes de la inmersión en agua}]) \times 100$ ".

Cuanto más pequeño es el valor absoluto de este volumen de hinchado ΔV , mejor es la impermeabilidad al agua.

Ensayo de resistencia a la abrasión de un material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado

El material compuesto de un material base de fibra constituido por una tela base de nailon de 15 cm vertical, 15 cm horizontal y caucho de nitrilo altamente saturado se evaluó para la resistencia a la abrasión usando una alfombra usando una máquina de ensayo de abrasión Taber (nombre de producto "Taber Abraser 5150", fabricado por Taledyne Taber) y frotando el lado de la tela base de nailon mediante un disco. Las condiciones de ensayo fueron una carga de 1 kg, una temperatura de la superficie de abrasión de 120 °C (irradiación mediante lámpara de infrarrojos), una velocidad rotacional del disco de 10.000.

Además, la resistencia a la abrasión se evaluó mediante los siguientes criterios en cinco etapas de pérdida de abrasión en el lado de la tela base de nailon.

- 5: superficie del lado de la tela base de nailon normal (pérdida por abrasión menor del 1 %)
- 4: lado de tela base de nailon erosionado en un 1 % a menos del 25 %
- 3: lado de tela base de nailon erosionado en un 25 % a menos del 50 %
- 2: lado de tela base de nailon erosionado en un 50 % a menos del 75 %
- 1: lado de tela base de nailon erosionado en un 75 % o mayor.

Ejemplo de Síntesis 1

A un reactor, se cargaron en este orden, 180 partes de agua con iones intercambiados, 25 partes de una solución acuosa de dodecil bencenosulfonato sódico a una concentración al 10 % en peso, 37 partes de acrilonitrilo, 4 partes de maleato de mono n-butilo y 0,5 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). El gas interno se reemplazó con nitrógeno 3 veces, después se cargaron 57 partes de 1,3-butadieno. A continuación, el reactor se mantuvo a 5 °C, se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización), la mezcla se agitó mientras continuaba la reacción de polimerización, después cuando la tasa de conversión de polimerización se hizo del 40 % y 60 %, se añadieron cantidades de 1 parte de maleato de mono n-butilo, respectivamente. Cuando la tasa de conversión de polimerización se hizo del 85 %, se añadieron 0,1 partes de una solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización. A continuación, los monómeros residuales se retiraron a una temperatura del agua de 60 °C para obtener un látex de caucho de nitrilo (X1) (concentración del contenido de sólidos de aproximadamente 30 % en peso).

Además, para dar un contenido de paladio con respecto al peso en seco del caucho que está contenido en el látex obtenido anteriormente del caucho de nitrilo (X1) de 1.000 ppm en peso, se añadieron en un autoclave el látex de caucho de nitrilo (X1) y un catalizador de paladio (solución obtenida mezclando una solución de acetona al 1 % en peso y acetato de paladio y un peso equivalente de agua intercambiada con iones), se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas, y la concentración del contenido de sólido se ajustó para obtener un látex (L1-1) de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso).

Las razones del contenido de unidades de monómero del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) eran 35,7 % en peso de unidades de acrilonitrilo, 5,7 % en peso de unidades maleato de mono n-butilo y 58,6 % en peso de unidades de 1,3-butadieno (incluyendo partes hidrogenadas). Además, el índice de yodo era de 9.

Ejemplo de Síntesis 2

En el Ejemplo de Síntesis 1, excepto porque se cambió la cantidad de adición del catalizador de paladio para dar un contenido de paladio de 700 ppm en peso con respecto al peso en seco del caucho que está contenido en el látex del caucho de nitrilo (X1) en el momento de realizar una reacción de hidrogenación, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Síntesis 1 para obtener un látex (L1-2) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-2) (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso).

Las razones del contenido de las unidades monoméricas del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-2) eran 35,7 % en peso de unidades acrilonitrilo, 5,7 % en peso de unidades maleato de mono n-butilo y 58,6 % en peso de unidades 1,3-butadieno (incluyendo partes hidrogenadas). Además el índice de yodo era de 30.

Ejemplo de Síntesis 3

En el Ejemplo de Síntesis 1, excepto porque se cambió la cantidad de adición del catalizador de paladio para dar un contenido de paladio de 50 ppm en peso con respecto al peso en seco del caucho que está contenido en el látex del caucho de nitrilo (X1) en el momento de realizar una reacción de hidrogenación, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Síntesis 1 para obtener un látex (L1-3) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-3) (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso).

Las razones del contenido de las unidades de monómero del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-3) eran 35,7 % en peso de unidades acrilonitrilo, 5,7 % en peso de unidades maleato de mono n-butilo y 58,6 % en peso de unidades 1,3-butadieno (incluyendo partes hidrogenadas). Además el índice de yodo era de 119.

Ejemplo de Síntesis 4

A un reactor, se cargaron en este orden, 180 partes de agua con iones intercambiados, 25 partes de una solución acuosa de dodecilbencenosulfonato sódico a una concentración del 10 % en peso, 15 partes de acrilonitrilo, 6 partes de maleato de mono n-butilo, 39 partes de acrilato de n-butilo y 0,5 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). El gas interno se reemplazó con nitrógeno 3 veces, después se cargaron 40 partes de 1,3-butadieno. A continuación, el reactor se mantuvo a 5 °C, se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización), la mezcla se agitó mientras continuaba la reacción de polimerización, después

cuando la tasa de conversión de polimerización se hizo del 85 %, se añadieron 0,1 partes de una solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % en peso (terminador de la polimerización) para detener la reacción de polimerización. A continuación, se retiraron los monómeros residuales a una temperatura del agua de 60 °C para obtener un látex de caucho de nitrilo (X2) (concentración del contenido de sólidos de aproximadamente 30 % en peso).

Además, para dar un contenido de paladio de 1.000 ppm en peso con respecto al peso seco del caucho que está contenido en el látex obtenido anteriormente del caucho de nitrilo (X2), se añadieron en un autoclave el látex del caucho de nitrilo (X2) y un catalizador de paladio (solución obtenida mezclando un acetato de paladio en solución de acetona al 1 % en peso y un peso equivalente de agua de con iones intercambiados), se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas, y la concentración del contenido sólido se ajustó para obtener un látex (L2) de caucho de nitrilo altamente saturado (A2) (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso).

Las razones del contenido de los monómeros del caucho de nitrilo altamente saturado (A2) eran 15,0 % en peso de unidades de acrilonitrilo, 5,0 % en peso de unidades maleato de mono n-butilo, 35,0 % en peso de unidades de n-butyl acrilato y 45,0 % en peso de unidades 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas). Además el índice de yodo era de 10.

Ejemplo de Síntesis 5

A un reactor, se cargaron en este orden, 180 partes de agua con iones intercambiados, 25 partes de una solución acuosa de dodecilsulfonato sódico a una concentración del 10 % en peso, 20 partes de acrilonitrilo, 4,5 partes de maleato de mono n-butilo, 35,5 partes de acrilato de metoxietilo y 0,5 partes de t-dodecil mercaptano (ajustador del peso molecular). El gas interno se reemplazó con nitrógeno 3 veces, después se cargaron 40 partes de 1,3-butadieno. A continuación, el reactor se mantuvo a 5 °C, se cargaron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de la polimerización), la mezcla se agitó mientras continuaba la reacción de polimerización, después cuando la tasa de conversión de polimerización se hizo del 83 %, se añadieron 0,1 partes de una solución acuosa de hidroquinona a una concentración del 10 % en peso de (terminador de la polimerización), para detener la reacción de polimerización. A continuación, los monómeros residuales se retiraron a una temperatura del agua de 60 °C para obtener un látex de caucho de nitrilo (X3) (concentración del contenido de sólidos de aproximadamente 30 % en peso).

Además, para dar un contenido de paladio de 1.000 ppm en peso con respecto al peso en seco del caucho que está contenido en el látex obtenido anteriormente del caucho de nitrilo (X3), se añadieron en un autoclave el látex del caucho de nitrilo (X3) y el catalizador de paladio (solución obtenida mezclando una solución de acetato de paladio en acetona al 1 % en peso y un peso equivalente de agua con iones intercambiados), se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50 °C durante 6 horas, y la concentración del contenido de sólidos se ajustó para obtener un látex (L3) de caucho de nitrilo altamente saturado (A3) (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso).

Las razones del contenido de los monómeros del caucho de nitrilo altamente saturado (A3) eran 21,3 % en peso de unidades de acrilonitrilo, 5,0 % en peso de unidades de maleato de mono n-butilo, 27,1 % en peso de unidades de acrilato de metoxietilo y 46,6 % en peso de unidades de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas). Además, el índice de yodo era de 10.

Ejemplo de Síntesis 6

A 90 partes en peso de agua destilada, se le añadió un compuesto de amina polivalente alifática constituido por 10 partes en peso de carbamato de hexametilendiamina (nombre de producto "Diak#1", fabricado por Dupont Dow Elastomer) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para obtener la solución acuosa de amina polivalente (Y1).

Ejemplo de Síntesis 7

A 50 partes en peso de agua destilada se le añadieron 100 partes en peso de un compuesto de amina polivalente alifática constituida por una solución acuosa de polialilamina (nombre de producto "Polialilamina PAA-01", fabricada por Nitto Boseki, polímero comprendido por unidades de la fórmula general (4) anterior, peso molecular promedio en peso (Pm) 1600, solución acuosa al 15 % en peso) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para obtener la solución acuosa de amina polivalente (Y2).

Ejemplo de Síntesis 8

A 90 partes en peso de agua destilada se le añadieron 10 partes en peso de un compuesto de amina polivalente alifática constituido por polietilenimina (nombre de producto "Polietilenimina PEI300", fabricado por Junsei Chemical, peso molecular promedio en peso (Pm) 300, valor de amina 21) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para obtener la solución acuosa de amina polivalente (Y3).

Ejemplo de Síntesis 9

Se disolvieron 11 partes de resorcina, 8,1 partes de formalina (concentración 37 % en peso) y 3 partes de hidróxido sódico (concentración 10 % en peso) en 194 partes de agua destilada y se agitaron a temperatura ambiente durante 20 horas para obtener una solución de resina de resorcina-formaldehído (RF1).

5 Ejemplo 1

A 53,3 partes del látex (L1-1) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 1 (concentración del contenido de sólidos 30 % en peso) (convertido en el caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1), 16 partes), se le añadieron 4,2 partes de una solución acuosa de amina polivalente (Y1) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 6 (convertida en carbamato de hexametilendiamina, 0,42 partes) y 30,1 partes de agua destilada y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 minuto para obtener una composición de adhesivo (LS1).

Además, la composición de adhesivo obtenida (LS1) obtenida se usó para evaluar las "propiedades físicas normales de la película curada de la composición de adhesivo (resistencia a la tracción, tensión, alargamiento)" y realizar el "ensayo de impermeabilidad al agua de la película curada de la composición de adhesivo". Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Excepto por el uso, en lugar del látex (L1-1) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1), del látex (L1-2) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-2) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 2 (concentración del contenido de sólidos 30 % en peso), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (LS2). Además, la composición de adhesivo (LS2) obtenida se usó para evaluarla de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Excepto por el uso, en lugar del látex (L1-1) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1), del látex (L1-3) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-3) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 3 (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (LS3) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Excepto por el uso, en lugar de 4,2 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y1), de 3,0 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y2) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 7 (convertida en polialilamina, 0,3 partes) se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (LS4) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1

Ejemplo 5

Excepto por el uso, en lugar de 4,2 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y1), 5,3 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y3) que se obtuvo en el ejemplo de síntesis 8 (convertida en polietilenimina, 0,53 partes) se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (LS5) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Excepto por el uso, en lugar del látex (L1-1) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1), del látex (L2) del caucho de nitrilo altamente saturado (A2) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 4 (concentración del contenido de sólidos 30 % en peso), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (LS6) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Excepto por el uso, en lugar de 4,2 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y1), de 3,0 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y2) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 7 (convertida en polialilamina, 0,3 partes), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 6 para obtener una composición de adhesivo (LS7) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

Excepto por el uso, en lugar de 4,2 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y1), de 5,3 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y3) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 8 (convertida en polietilenimina, 0,53 partes), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 6 para obtener una composición de adhesivo (LS8) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Excepto por el uso, en lugar del látex (L1-1) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1), del látex (L3) del caucho de nitrilo altamente saturado (A3) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 5 (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (LS9) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

Excepto por el uso, en lugar de 4,2 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y1), de 3,0 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y2) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 7 (convertida en polialilamina, 0,3 partes), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9 para obtener una composición de adhesivo (LS10) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 11

Excepto por el uso, en lugar de 4,2 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y1), de 5,3 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y3) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 8 (convertida en polietilenimina, 0,53 partes), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9 para obtener una composición de adhesivo (LS11) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

Excepto por el uso, en lugar de 4,2 partes de la solución acuosa de amina polivalente (Y1), de 24,2 partes la solución de resina de resorcina-formaldehído (RF1) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 9 (convertida en la resina de resorcina-formaldehído, 2,14 partes) y cambiando la cantidad de agua destilada de 30,1 partes a 10,0 partes, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (LC1) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

Excepto por el uso, en lugar del látex (L1-1) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1), del látex (L2) del caucho de nitrilo altamente saturado (A2) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 4 (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 1 para obtener la composición de adhesivo (LC2) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

Excepto por el uso, en lugar del látex (L1-1) del caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1), del látex (L3) del caucho de nitrilo altamente saturado (A3) que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 5 (concentración del contenido de sólidos del 30 % en peso), se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 1 para obtener una composición de adhesivo (LC3) y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tabla 1

	Ejemplo											Ej. Comp.		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
Composición de adhesivo	LS1	LS2	LS3	LS4	LS5	LS6	LS7	LS8	LS9	LS10	LS11	LC1	LC2	LC3
Látex usado	L1-1	L1-2	L1-3	L1-1	L1-1	L2	L2	L2	L3	L3	L3	L1-1	L2	L3
Caucho de nitrilo altamente saturado en el látex	A1-1	A1-2	A1-3	A1-1	A1-1	A2	A2	A2	A3	A3	A3	A1-1	A2	A3
Valor de yodo del caucho de nitrilo altamente saturado	9	30	119	9	9	10	10	10	10	10	10	9	10	10
Com- posi- ción satu- rada de caucho de nitrilo	Unidad de acrilonitrilo (% en peso)	35,7	35,7	35,7	35,7	15,0	15,0	15,0	21,3	21,3	21,3	35,7	15,0	21,3
	Unidad de 1,3-butadieno (% en peso)	58,6	58,6	58,6	58,6	45,0	45,0	45,0	46,6	46,6	46,6	58,6	45,0	46,6
	Unidad de maleato de mono n-butilo (% en peso)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,7	5,0	5,0
	Unidad de acrilato de n-butilo (% en peso)	-	-	-	-	35,0	35,0	35,0	-	-	-	-	35,0	-
	Unidad de acrilato de metoxietilo (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	27,1	27,1	27,1	-	-	27,1

(continuación)

Ejemplo												Ej. Comp.		
Agente de curado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
	Carbamato de hexaetilendiamina	Carbamato de hexaetilendiamina	Carbamato de hexaetilendiamina	Poliálilamina	Poli-etilenimina	Carbamato de hexaetilendiamina	Poliálilamina	Poli-etilenimina	Carbamato de hexaetilendiamina	Poliálilamina	Poli-etilenimina	Resina de resorcina-formaldehído	Resina de resorcina-formaldehído	Resina de resorcina-formaldehído
Propiedades físicas normales														
Resistencia a la tracción (MPa)	29,9	29,5	30,8	29,8	34,2	27,0	27,6	35,9	28,0	28,5	34,1	22,0	16,0	18,0
	530	530	520	510	540	520	530	520	530	530	520	500	450	460
	4,2	4,3	4,5	5,0	6,1	3,9	4,1	6,3	4,0	4,3	6,6	2,9	2,8	3,1
Impermeabilidad al agua														
Grado de hinchamiento en volumen ΔV (%)	19	22	38	17	10	18	20	9	19	21	9	58	55	61
	*) Incluyendo las partes hidrogenadas.													

A partir de la Tabla 1, las películas curadas que se obtuvieron a partir de la composición de adhesivo de la presente invención que contiene un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado que tiene unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado en las razones específicas y que tiene un índice de yodo de 120 o menor y un compuesto de amina polivalente (correspondiente a una capa de adhesivo curada) se encontró que eran excelentes en cuanto a las propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión y alargamiento) y que tenían una excelente impermeabilidad al agua (Ejemplos 1 a 11). En particular, en los Ejemplos 5, 8 y 11, en los que se usaron compuestos de amina polivalentes (B) constituidos por polietilenimina, las películas curadas tenían un grado de hinchamiento en volumen ΔV particularmente bajo y tenían una impermeabilidad al agua particularmente excelente.

Por otro lado, se encontró que las películas curadas que se obtuvieron a partir de la composición de adhesivo obtenida usando la resina de resorcina-formaldehído en lugar de un compuesto de amina polivalente y que, por lo tanto, no satisfacen los requisitos de la presente invención, tenían peores propiedades físicas normales (resistencia a la tracción, tensión y alargamiento) e impermeabilidad al agua (Ejemplos Comparativos 1 a 3).

Ejemplo 12

A 400 partes de la composición de adhesivo (LS1) que se obtuvo en el Ejemplo 1, se le añadieron 40 partes de carbono HAF (nombre de producto "Seast 3", fabricado por Tokai Carbon) en una dispersión acuosa (concentración del 25 % en peso) para obtener una solución de mezcla de carbono HAF, después un tejido base (material textil tejido) que está compuesto de un material base de fibra constituido por Nylon 66 se sumergió en la solución de mezcla de carbono HAF y se estiró para de esta manera revestir el tejido base de Nylon 66 con la composición de adhesivo. En este momento, el caucho en la composición de adhesivo se depositó a 20 partes con respecto a 100 partes del tejido base de Nylon 66.

A continuación, el tejido base que se revistió con la composición de adhesivo se calentó en un horno de tipo circulación de aire a 180 °C durante 2 minutos para obtener un tejido base que se pretrató con una composición de adhesivo.

Además, de acuerdo con las formulaciones A, B, C, D y E que se describen en la Tabla 2, los ingredientes se amasaron en rodillos para obtener la hoja A, la hoja B, la hoja C, la hoja D y la hoja E, de aproximadamente 2,5 mm de espesor, de composiciones de caucho de nitrilo altamente saturado reticulable.

Además, cada hoja de la composición de caucho de nitrilo altamente saturado reticulable se superpuso sobre el tejido base pretratado anterior (forma plana de 15 cm vertical, 15 cm horizontal) y se comprimió mediante una prensa a una presión de 5 MPa mientras se mantenía a 170 ° durante 30 minutos para reticularlo para obtener un material compuesto de un tejido base que está compuesto de un material base de fibra constituido por Nylon 66 y caucho de nitrilo altamente saturado (material compuesto obtenido a partir de la hoja A, material compuesto obtenido a partir de la hoja B, material compuesto obtenido a partir de la hoja C, material compuesto obtenido a partir de la hoja D y material compuesto obtenido a partir de la hoja E).

Estos materiales compuestos se sometieron al "ensayo de resistencia a la abrasión del material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado". Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos 13 a 20 y Ejemplos Comparativos 4 a 6

Excepto por el uso, en lugar de la composición de adhesivo (LS1), las composiciones de adhesivo (LS4) a (LS11) que se obtuvieron en los Ejemplos 4 a 11 (Ejemplos 13 a 20) y las composiciones de adhesivo (LC1) a (LC3) que se obtuvieron en los Ejemplos Comparativos 1 a 3 (Ejemplos Comparativos 4 a 6) se siguieron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 12 para obtener materiales compuestos.

Además, los materiales compuestos obtenidos se sometieron al ensayo de resistencia a la abrasión del material compuesto formado por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 2

Tabla 2

Formulación	A	B	C	D	E
Zetpol 2020 (*1) (partes)	100	-	-	60	-
Zetpol 2000 (*2) (partes)	-	100	-	-	-
Zetpol 2001 (*3) (partes)	-	-	100	-	-

(continuación)

Formulación	A	B	C	D	E
ZSC 2295 (*4) (partes)	-	-	-	40	-
Caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) (partes)	-	-	-	-	100
Blanco de zinc (partes)	5	5	5	5	-
Ácido esteárico (partes)	1	1	1	1	1
Negro de humo SRF (*5) (partes)	40	40	40	30	40
Azufre (*6) (partes)	0,5	-	-	-	-
Disulfuro de tetrametiluram (partes)	1,5	-	-	-	-
2-mercaptobenzotiazol (partes)	1,5	-	-	-	-
Peroximon F-40 (*7) (partes)	-	8	8	8	-
1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undecen-7 (60 % producto) (*8) (partes)	-	-	-	-	4
Carbamato de hexametilenediamina (partes)	-	-	-	-	2,6
(*1) Caucho de nitrilo altamente saturado: índice de yodo 28, 36 % en peso de unidades de monómero de acrilonitrilo (fabricado por Zeon Corporation) (*2) Caucho de nitrilo altamente saturado: índice de yodo 7 o menor, 36 % en peso de unidades de monómero de acrilonitrilo (fabricado por Zeon Corporation) (*3) Caucho de nitrilo altamente saturado: índice de yodo 7 o menor, 40 % en peso de unidades de monómero de acrilonitrilo (fabricado por Zeon Corporation) (*4) Composición de caucho de nitrilo altamente saturado que contiene dimetacrilato de zinc (fabricado por Zeon Corporation) (*5) Nombre de producto "Seast S" (fabricado por Tokai Carbon) (*6) Nombre de producto "Golden Flower Sulfur Powder (malla 325)" (fabricado por Tsurumi Chemical) (*7) Nombre de producto "Peroximon F-40", agente de reticulación de peróxido orgánico (fabricado por NOF) (*8) Nombre de producto "Rhenogran XLA-60 (GE2014)" (fabricado por RheinChemie)					

Tabla 3

Tabla 3

	Ejemplo											Ej. Comp.		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4	5	6		
	LS1	LS4	LS5	LS6	LS7	LS8	LS9	LS10	LS11	LC1	LC2	LC3		
Composición de adhesivo														
Material compuesto que usa la hoja preparada mediante la formulación A	4	4	5	5	4	5	5	5	5	3	2	3		
Material compuesto que usa la hoja preparada mediante la formulación B	5	5	5	5	4	5	4	4	5	3	2	2		
Material compuesto que usa la hoja preparada mediante la formulación C	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3		
Material compuesto que usa la hoja preparada mediante la formulación D	5	5	5	4	4	5	5	5	5	3	2	2		
Material compuesto que usa la hoja preparada mediante la formulación E	5	5	5	5	4	5	5	5	5	3	3	3		

5 A partir de la Tabla 3, se encontró que los materiales compuestos de tejidos base y caucho de nitrilo altamente saturado, es decir, materiales compuestos formados por material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado, que se fabrican mediante la composición de adhesivo de la presente invención que contiene un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado que tiene unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado a razones específicas y que tiene un índice de yodo de 120 o menor y un compuesto de amina polivalente, tenían una excelente resistencia a la abrasión (Ejemplos de 12 a 20).

10 Por otro lado, se encontró que los materiales compuestos de tejidos base y caucho de nitrilo altamente saturado que se fabricaron mediante la composición de adhesivo obtenida usando una resina de resorcina-formaldehído en lugar de un compuesto de amina polivalente y que, por lo tanto, no satisfacen los requisitos de la presente invención, tenían una peor resistencia a la abrasión (Ejemplos Comparativos 4 a 6).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de adhesivo que contiene un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que tiene del 10 al 55 % en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, del 25 al 89 % en peso de unidades de monómero de dieno conjugado, y del 1 al 20 % en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y que tiene un índice de yodo que se determina de acuerdo con JIS K6235 de 120 o menor y un compuesto de amina polivalente (B).
2. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado son unidades de monómero de monoalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado.
3. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 2, en la que las unidades de monómero de monoalquil éster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado son unidades de maleato de mono n-butilo.
4. La composición de adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que una razón del contenido del compuesto de amina polivalente (B) es de 0,001 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A).
5. La composición de adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto de amina polivalente (B) es polietilenimina.
6. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso (P_m) de 100 a 1.000.000.
7. Un material compuesto de material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado obtenido por enlace de un material base de fibra y caucho de nitrilo altamente saturado (C) entre sí mediante la composición de adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de una composición de látex como un agente adhesivo, en la que la composición de látex contiene un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que tiene del 10 al 55 % en peso de unidades de monómero de nitrilo α,β -etilénicamente insaturado, del 25 al 89 % en peso de unidades de monómero de dieno conjugado y del 1 al 20 % en peso de unidades de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado y tiene un índice de yodo que se determina de acuerdo con JIS K6235 de 120 o menor y un compuesto de amina polivalente (B).