

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 404**

51 Int. Cl.:

C08L 13/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012 PCT/EP2012/066983**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13030352**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012 E 12753978 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2751188**

54 Título: **Compuestos vulcanizables a base de copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos**

30 Prioridad:

02.09.2011 EP 11179940

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

13.11.2018

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**KALKOFEN, RAINER;
MAGG, HANS;
ROOS, ANDREAS y
BRANDAU, SVEN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 689 404 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

Compuestos vulcanizables a base de copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos

- 5 La invención se refiere a compuestos vulcanizables a partir de copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos, a un procedimiento para su preparación, a un procedimiento para la preparación de cauchos vulcanizados a partir de ello, a los cauchos vulcanizados obtenidos de esta manera y a su uso.
- 10 Con cauchos de nitrilo, denominados de manera abreviada a menudo también como "NBR", se entienden cauchos, en cuyo caso se trata de co o terpolímeros a partir de al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y eventualmente uno o varios monómeros copolimerizables adicionales. Con cauchos de nitrilo hidrogenados ("HNBR") se entienden correspondientes co o terpolímeros, en los cuales los dobles enlaces C=C de las unidades de dieno copolimerizadas están total o parcialmente hidrogenados.
- 15 Tanto NBR como también HNBR ocupan desde hace muchos años un lugar fijo en el ámbito de los elastómeros especiales. Disponen de un perfil de propiedades excelente en forma de una excelente resistencia al aceite, de una buena resistencia al calor, de una excelente resistencia al ozono y a los productos químicos, siendo éstas últimas más pronunciadas en el caso de HNBR que en NBR. NBR y HNBR presentan además de ello muy buenas propiedades mecánicas, así como en lo que a técnica de uso de refiere. Por este motivo se usan ampliamente en los
- 20 más diversos ámbitos de aplicación y se usan por ejemplo para la fabricación de juntas, mangueras, correas y elementos de amortiguación en el sector del automóvil, además de ello para estatores, juntas de agujeros de perforación y juntas de válvula en el ámbito de la extracción de crudo, así como también para múltiples piezas de la industria eléctrica, de la ingeniería mecánica y naval. Pueden obtenerse comercialmente una pluralidad de diferentes tipos, los cuales se caracterizan en dependencia del ámbito de uso por diferentes monómeros, pesos moleculares, polidispersidades, así como propiedades mecánicas y físicas. Además de los tipos estándar hay una demanda cada
- 25 vez mayor sobre todo de tipos especiales, los cuales se caracterizan por contenidos de termonómeros especiales o funcionalidades particulares.
- 30 En el uso práctico de los cauchos (H)NBR tiene en este caso cada vez mayor importancia la vulcanización de los cauchos, es decir, en particular el sistema reticulante y las condiciones de vulcanización. De esta manera, además de los sistemas de reticulación de caucho clásicos a partir de peróxidos o azufre, ya existentes desde hace muchas décadas, se han desarrollado en los últimos años diversos nuevos conceptos para la reticulación alternativa. Este tipo de conceptos de reticulación incluyen también polímeros, los cuales debido a grupos funcionales no son accesibles para todas las formas y agentes de reticulación y por lo tanto representan un reto especial.
- 35 En el documento EP-A 1 096 190 se describen mezclas de cauchos de nitrilo-butadieno (NBR) con PVC para la mejora de la resistencia al ozono de NBR. En este caso se usan estas mezclas como capa exterior de mangueras resistentes a los carburantes, ocupándose el NBR de un alto bloqueo de difusión contra carburante y el PVC de una buena resistencia al ozono. Dado que el PVC apantalla los enlaces dobles presentes en el NBR, debido a lo cual se
- 40 suprime un ataque del ozono al NBR. Las mezclas preparadas de esta manera presentan sin embargo, una mala flexibilidad a temperaturas bajas o una mala resistencia al calor y una deformación residual por presión relativamente alta.
- 45 NBR y PVC son polímeros, los cuales son compatibles cuando la proporción de acrilonitrilo del NBR es de > 25 % en peso. De ello se deriva también la buena resistencia al ozono. Dado que sin embargo solo unos pocos polímeros son completamente compatibles entre sí, es de esperar una caída de la resistencia al ozono en caso de una mezcla de NBR con material libre de halógeno con por lo demás propiedades físicas parecidas. Se describen propiedades importantes de mezclas de NBR/PVC en Gummi, Fasern, Kunststoffe (1997) 50(2), 126.
- 50 En el documento DE-A 10213227 se describen compuestos, los cuales comprenden un copolímero de etileno y acetato de vinilo, el cual contiene más de un 40 % en peso de acetato de vinilo. Estos compuestos se usan para el pegado de etiquetas y láminas.
- 55 Se conoce además de ello del documento EP 0 374 666 B1 un procedimiento para la preparación de terpolímeros de etileno y éster de vinilo. Aquí se describe copolímero de etileno-acetato de vinilo-metacrilato de glicidilo, el cual se prepara mediante un procedimiento de polimerización en solución llevado a cabo de manera continua en una cascada, con parámetros definidos (contenido de agente disolvente, presión, conducción de temperatura, volumen).
- 60 El documento JPH03292345 divulga un compuesto que contiene: EVAGMA: copolímero de etileno-acetato de vinilo-metacrilato de glicidilo, un caucho de nitrilo carboxilado y un ionómero.
- La tarea de la presente invención ha consistido en poner a disposición un compuesto vulcanizable, el cual presenta tanto una buena resistencia al ozono, como también una propiedad de baja temperatura mejorada y resistencia al calor.
- 65 La tarea se soluciona mediante un compuesto vulcanizable conteniendo

- (a) al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos con un contenido de acetato de vinilo de al menos un 20 % en peso, de manera preferente de al menos un 30 % en peso, de manera particularmente preferente de al menos un 40 % en peso, referido al copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos y
- 5 (b) al menos un caucho de nitrilo carboxilado, siendo la proporción de (a) con respecto a (b) de 1 : 3 a 3 : 1, preferentemente de 1 : 1. De manera sorprendente en caso del uso del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos (a) que se ha mencionado anteriormente con un caucho de nitrilo carboxilado (b) pueden estructurarse redes estables térmicamente.
- 10 Ha podido verse que la matriz de este tipo de compuestos es homogénea y que los cauchos vulcanizados a partir de ella presentan resistencia al ozono, así como una resistencia a baja temperatura y al calor mejoradas.

Copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de epóxido (a)

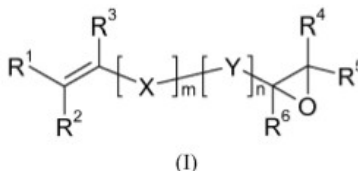
- 15 El etileno, el acetato de vinilo y los monómeros con contenido de grupos epóxidos pueden polimerizarse radicalmente de manera conocida en diferentes proporciones de cantidad con distribución estadística de las unidades monoméricas copolimerizadas. La copolimerización puede llevarse a cabo básicamente según los tres siguientes principios:
- 20 1. Polimerización en emulsión,
2. Polimerización en solución, y
3. Polimerización en masa a alta presión.

25 El procedimiento para la preparación del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de epóxido según la invención se produce con los procedimientos de polimerización habituales en la técnica, es particularmente preferente el procedimiento de solución con la ayuda de iniciadores de disociación radical. Con iniciadores de disociación radical se entienden peróxidos, así como compuestos azoicos. Son particularmente preferentes compuestos azoicos como ADVN (azo-di-valero-nitrilo). El procedimiento para la preparación del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de epóxido se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 30 a 100 °C,

30 preferentemente de 40 a 80 °C y con una presión en el intervalo de 5 a 500 bares, preferentemente de 200 a 450 bares.

Los monómeros con contenido de grupos epóxidos que se usan para la preparación de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos tienen la fórmula general (I)

35



en la cual,

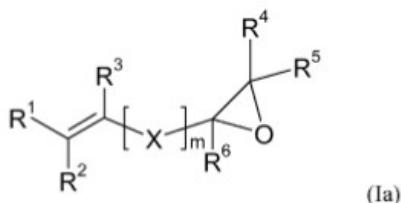
- 40 **m** es 0 o 1 y
X representa O, O(CR₂)_p, (CR₂)_pO, C(=O)O, C(=O)O(CR₂)_p, C(=O)NR, (CR₂)_p, N(R), N(R)(CR₂)_p, P(R), P(R)(CR₂)_p, P(=O)(R), P(=O)(R)(CR₂)_p, S, S(CR₂)_p, S(=O), S(=O)(CR₂)_p, S(=O)₂(CR₂)_p o S(=O)₂, pudiendo tener R en estos radicales los mismos significados que R¹-R⁶
- 45 **Y** representa unidades que se repiten de uno o de varios monómeros mono o poliinsaturados, comprendiendo dienos conjugados o no conjugados, alquinos y enlaces de vinilo, o un elemento estructural que se deriva de polímeros comprendiendo poliéter, en particular polialquilenglicoleter y polialquilenóxidos, polisiloxanos, polioles, policarbonatos, poliuretanos, poliisocianatos, polisacáridos, poliéster y poliamidas,
- 50 **n y p** son iguales o diferentes y se encuentran respectivamente en el intervalo de 0 a 10.000
R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y representan para H un radical alquilo lineal o ramificado, saturado, mono o poliinsaturado, un radical carbo o heterociclico mono o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, carbamoilo, alquiltio, ariltio, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfínico, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfónicos, sulfamoilo, hidroximino, alcoxicarbonilo, F, C1, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sililo, sililoxi, nitrilo, borato, selenato, carbonilo, carboxilo, oxicarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, epoxi, cianato, tiocianato, isocianato, tioisocianato o isocianuro.
- 55

Opcionalmente los significados mencionados para los radicales R, R¹ a R⁶ y las unidades de repetición Y de la fórmula general (I) están respectivamente mono o polisustituídos.

De manera preferente los siguientes radicales de los significados para R, R¹ a R⁶ presentan una mono o polisustitución de este tipo: alquilo, carbocícilo, heterocícilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, amino, amido, carbamoilo, F, Cl, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfinilo, sulfono, sulfino, sulfeno, sulfamoilo, sililo, sililoxi, carbonilo, carboxilo, oxicarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, boratos, selenatos y epoxi. Como sustituyentes se tienen en consideración todos los significados, siempre y cuando resulten enlaces químicamente estables, que puedan adoptar R. Son particularmente adecuados como sustituyentes alquilo, carbocícilo, arilo, halógeno, preferentemente flúor, cloro, bromo o yodo, nitrilo (CN) y carboxilo.

De manera particularmente preferente se usa un monómero con contenido de grupos epóxidos de la fórmula general (I), teniendo X, R, R¹ a R⁶ y m los significados mencionados anteriormente para la fórmula general (I), siendo p y n iguales o diferentes y encontrándose en el intervalo de 0 a 100.

De manera particularmente preferente X, R, R¹ a R⁶ y m tienen los significados mencionados anteriormente para la fórmula general (I) y p se encuentra en el intervalo de 0 a 100 y n es igual a cero. Este monómero con contenido de grupos epóxidos tiene por lo tanto la **estructura general (Ia)**



20

en la cual,

X, R, R¹ a R⁶, m y p tienen los significados mencionados anteriormente para la fórmula general (I).

De manera particularmente preferente se usa un monómero con contenido de grupos epóxidos de la fórmula general (I), teniendo X, R y R¹ a R⁶ los significados mencionados anteriormente para la fórmula general (I), m es igual a 1 y p es igual a 1 y n es igual a cero.

Son ejemplos preferentes de monómeros con contenido de grupos epóxidos acrilato de 2-etilglicidilo, metacrilato de 2-etilglicidilo, acrilato de 2-(n-propil)glicidilo, metacrilato de 2-(n-propil)glicidilo, acrilato de 2-(n-butil)-glicidilo, metacrilato de 2-(n-butil)glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptilo), metacrilato de (6',7'-epoxiheptilo), éter de alilglicidilo, éter de alil-3,4-epoxiheptilo, éter de 6,7-epoxiheptilalilo, éter de vinilglicidilo, éter de vinil-3,4-epoxiheptilo, éter de 3,4-epoxiheptilvinilo, éter de 6,7-epoxiheptilvinilo, éter de o-vinil-bencilglicidilo, éter de m-vinilbencilglicidilo, éter de p-vinilbencilglicidilo y óxido de 3-vinilciclohexeno.

Como monómero con contenido de grupos epóxidos se usa de manera preferente un glicidil(alquil)acrilato. De manera particularmente preferente se usan glicidilacrilato o glicidilmetacrilato.

40

Para la preparación del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos según la invención se usan

- i) de 1 a 59 % en peso de etileno copolimerizado,
- ii) de 40 a 99 % en peso de acetato de vinilo copolimerizado y
- iii) de 1 a 20 % en peso de monómero con contenido de grupos epóxidos copolimerizado de la fórmula (I) o (Ia),

45

refiriéndose las indicaciones de porcentajes respectivamente a la suma de los componentes (i + ii + iii), en solución, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo

50

- en un agente disolvente orgánico polar con una concentración de agente disolvente, referido a la suma (monómeros + agente disolvente), de más de 20 a 75 % en peso,

55

- con presiones de 100 a 1.000 bares,

- a temperaturas de 30 a 150 °C, de manera preferente de 50 a 110 °C,

- en presencia de 0,01 a 1,5 % en peso, referido a los monómeros usados, de iniciador de polimerización,

- hasta un volumen, referido al acetato de vinilo ii), de 20 a 90 % en peso, preferentemente de 30 a 80 % en peso, añadiéndose iii) en una solución de ii) y al agente disolvente durante la polimerización.

5 De manera preferente se usa iii) como solución de monómero con contenido de grupos epóxidos al 5 – 60 % en peso, preferentemente al 10 - 50 % en peso, referido al acetato de vinilo y al agente disolvente para la adición.

De manera preferente la adición se produce de forma continua.

10 Las proporciones de los monómeros han de sumarse respectivamente dando un 100 % en peso.

Los agentes disolventes orgánicos polares son agentes disolventes, los cuales consisten al menos en un 50 % en peso en terc-butanol. Un agente disolvente preferente es el terc-butanol mismo.

15 Es concebible igualmente añadir todos o algunos componentes del sistema iniciador al inicio de la polimerización y/o durante la polimerización. La adición por porciones de todos, así como de componentes individuales, durante la polimerización es preferente. Mediante una adición secuencial puede controlarse la velocidad de reacción. Para lograr un desarrollo de polimerización uniforme puede usarse para el inicio de la polimerización solo una parte del sistema iniciador y el resto dosificarse posteriormente durante la polimerización.

20 De manera alternativa puede usarse también el copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos que se ha preparado conforme al procedimiento del documento EP 0 374 666 B1.

25 La proporción de monómeros epóxidos es preferentemente inferior al 20 % en peso, preferentemente inferior al 15 % en peso, de manera particularmente preferente inferior al 10 % en peso, referido al copolímero de etileno y acetato de vinilo.

Caucho de nitrilo carboxilado (b)

30 Como caucho de nitrilo carboxilado pueden usarse en los compuestos vulcanizables según la invención cualesquiera cauchos de nitrilo carboxilados adecuados, los cuales presenten unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y uno o varios monómeros con contenido de grupos carboxilos copolimerizables.

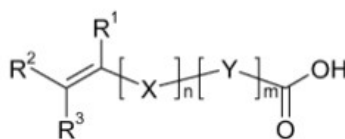
35 El **dieno conjugado** en el caucho de nitrilo carboxilado puede ser de cualquier naturaleza. De manera preferente se usan dienos conjugados (C_4-C_6). Son particularmente preferentes 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno o mezclas de éstos. Son particularmente preferentes 1,3-butadieno e isopreno o mezclas de éstos. Es muy particularmente preferente el 1,3-butadieno.

40 Como **nitrilo α,β -insaturado** puede usarse cualquier nitrilo α,β -insaturado conocido, son preferentes nitrilo α,β -insaturados (C_3-C_5) como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo o mezclas de éstos. Es particularmente preferente el acrilonitrilo.

45 Como otros monómeros copolimerizables pueden usarse, en caso de desearse, por ejemplo, **monómeros de vinilo aromáticos**, preferentemente estireno, α -metilestireno y vinilpiridina, **monómeros de vinilo con contenido de flúor**, preferentemente viniléter de fluoroetilo, viniléter de fluoropropilo, o-fluorometilestireno, vinilpentafluorobenzoato, difluoroetileno y tetrafluoroetileno, o también **monómeros antienviejecimiento copolimerizables**, preferentemente N-(4-anilino)acrilamida, N-(4-anilino)metacrilamida, N-(4-anilino)cinamida, N-(4-anilino)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina y N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina, así como **dienos no conjugados**, como 4-cianociclohexeno y 4-vinilciclohexeno, o también **alquinos**, como 1- o 2-butino.

50 De manera alternativa pueden usarse como monómeros copolimerizables adicionales termonómeros copolimerizables con contenido de grupos carboxilos, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, sus mono o diésteres o sus correspondientes anhídridos o amidas.

55 Las unidades de repetición usadas de un monómero con contenido de grupos carboxilos del caucho de nitrilo carboxilado tienen la fórmula general (II)



(II)

en la cual R^1 , R^2 , R^3 son iguales o diferentes y representan para H un radical alquilo lineal o ramificado, saturado, mono o poliinsaturado, un radical carbo o heterocíclico saturado, mono o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, carbamoilo, alquiltio, ariltio, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfinilo, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfónicos, sulfamoilo, hidroximino, alcoxicarbonilo, F, Cl, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sililo, sililoxi, nitrilo, borato, selenato, carbonilo, carboxilo, oxycarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, epoxi, cianato, tiocianato, isocianato, tioisocianato, isocianuro o grupos carboxilos.

10 **n** es 0 o 1 y

X representa O, $O(CR_2)_p$, $(CR_2)_pO$, $C(=O)O$, $C(=O)O(CR_2)_p$, $C(=O)NR$, $(CR_2)_p$, $N(R)$, $N(R)(CR_2)_p$, $P(R)$, $P(R)(CR_2)_p$, $P(=O)(R)$, $P(=O)(R)(CR_2)_p$, S, $S(CR_2)_p$, $S(=O)$, $S(=O)(CR_2)_p$, $S(=O)_2(CR_2)_p$ o $S(=O)_2$, pudiendo tener R en estos radicales los mismos significados que R^1 - R^3 y pudiendo adoptar P valores entre 1 y 1000.

15 **m** es 0 o 1 e

Y siendo iguales o diferentes y representando un radical alquilo lineal o ramificado, saturado, mono o poliinsaturado, un radical carbo o heterocíclico saturado, mono o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo o radical alcoxiarilo.

20

La cantidad de monómero de ácido carbónico, el cual está polimerizado en el caucho de nitrilo, es en general de 1 a 20 partes en peso y preferentemente de 2 a 10 partes en peso, referido a 100 partes en peso del caucho de nitrilo, que se deriva de acrilonitrilo y los monómeros de dieno conjugados.

25

Metátesis e hidrogenación:

Es posible también que a la producción del caucho de nitrilo carboxilado le suceda (1) una reacción de metátesis para la reducción del peso molecular del caucho de nitrilo o (2) una reacción de metátesis y una posterior hidrogenación o (3) solo una hidrogenación. Estas reacciones de metátesis o de hidrogenación son ya conocidas por el experto y están descritas en la bibliografía. La metátesis se conoce por ejemplo del documento WO-A-02/100941, así como del documento WO-A-02/100905 y puede usarse para la reducción del peso molecular.

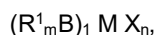
30

La hidrogenación puede llevarse a cabo mediante el uso de catalizadores de hidrogenación homogéneos o heterogéneos. Los catalizadores usados se basan habitualmente en rodio, rutenio o titanio, pueden usarse no obstante también platino, iridio, paladio, renio, rutenio, osmio, cobalto o cobre o bien como metal, o preferentemente en forma de compuestos metálicos (véanse **por ejemplo** los documentos US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-OS- 35 41 689, DE-OS- 35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-OS- 35 29 252, DE-OS- 34 33 392, US-A-4,464,515 y US-A- 4,503,196).

35

A continuación se describen y se conocen también de los documentos DE-A-25 39 132 y EP-A-0 471 250 catalizadores y agentes disolventes adecuados para una hidrogenación en fase homogénea. La hidrogenación selectiva puede lograrse por ejemplo en presencia de un catalizador con contenido de rodio o rutenio. Puede usarse por ejemplo un catalizador de la fórmula general

45



siendo M rutenio o rodio, R^1 iguales o diferentes y representando un grupo alquilo C_1 - C_8 , un grupo cicloalquilo C_4 - C_8 , un grupo arilo C_6 - C_{15} o un grupo aralquilo C_7 - C_{15} . B es fósforo, arsénico, azufre o un grupo sulfóxido $S = O$, X es hidrógeno o un anión, preferentemente halógeno y de manera particularmente preferente cloro o bromo, 1 es 2,3 o 4, m es 2 o 3 y n es 1,2 o 3, preferentemente 1 o 3. Son catalizadores preferentes cloruro de tris(trifenilfosfina)-rodio(I), cloruro de tris(trifenilfosfina)-rodio(III) y cloruro de tris(dimetilsulfoxido)-rodio(III), así como hidruro de tetraquis(trifenilfosfina)-rodio de la fórmula $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ y los correspondientes compuestos, en los cuales la trifenilfosfina haya sido sustituida total o parcialmente por triciclohexilfosfina. El catalizador puede usarse en pequeñas cantidades. Es adecuada una cantidad en el intervalo de 0,01-1 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,03-0,5 % en peso y de manera particularmente preferente en el intervalo de 0,1-0,3 % en peso referido al peso del polímero.

55

Habitualmente es razonable usar el catalizador junto con un cocatalizador, el cual sea un ligando de la fórmula $R^1_m B$, teniendo R^1 , m y B los significados que se han mencionado anteriormente para el catalizador. De manera preferente m es igual a 3, B igual a fósforo y los radicales R^1 pueden ser iguales o diferentes. De manera preferente se trata de cocatalizadores con radicales triarilo, tricicloalquilo, triarilo, triaralquilo, diaril-monoalquilo, dialquil-monoarilo, dialquil-monocicloalquilo, dicicloalquilo-monoarilo o dicicloalquilo-monoarilo.

Pueden encontrarse ejemplos de cocatalizadores por ejemplo en el documento US-A-4,631,315. Un cocatalizador preferente es trifenilfosfina. El cocatalizador se usa preferentemente en cantidades en un intervalo de 0,3-5 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,5-4 % en peso, referido al peso del caucho de nitrilo a hidrogenar. De manera preferente la proporción de pesos del catalizador con contenido de rodio con respecto al cocatalizador se encuentra además de ello en el intervalo de 1 : 3 a 1 : 55, de manera particularmente preferente en el intervalo de 1 : 5 a 1 : 45, referido a 100 partes de peso del caucho de nitrilo a hidrogenar, se usan de manera preferente de 0,1 a 33 partes en peso del cocatalizador, preferentemente 0,5 a 20 y de manera muy particularmente preferente de 1 a 5 partes en peso, en particular más de 2 pero menos de 5 partes en peso de cocatalizador referido a 100 partes en peso del caucho de nitrilo a hidrogenar.

La realización práctica de la hidrogenación es conocida por el experto del documento US-A-6,683,136. Se produce habitualmente en cuanto que se solicita el caucho de nitrilo a hidrogenar en un agente disolvente como tolueno o monoclorobenceno a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C y una presión en el intervalo de 50 a 150 bares durante 2 h con hidrógeno.

Con hidrogenación se entiende en el marco de esta invención una reacción de los enlaces dobles presentes en el caucho de nitrilo inicial a razón de al menos el 50 %, preferentemente el 70-100 %, de manera particularmente preferente el 80-100 %. La determinación del grado de hidrogenación es bien conocida por el experto y puede producirse por ejemplo mediante espectroscopia Raman o IR (véase por ejemplo EPA-0 897 933 para la determinación mediante espectroscopia Raman o US-A-6,522,408 para la determinación a través de espectroscopia IR).

En caso de uso de catalizadores heterogéneos se trata habitualmente de catalizadores soportados a partir de paladio, que están soportados por ejemplo en carbón, ácido silícico, carbonato cálcico o sulfato o bario.

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos según la invención tienen preferentemente de 10 a 100 unidades Mooney, de manera particularmente preferente de 15 a 80 unidades Mooney. La determinación de los valores para la viscosidad de Mooney (ML 1+4 @100 °C) se produce mediante un viscosímetro de discos de corte según DIN 53523/3 o ASTM D 1646 a 100 °C.

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos tienen normalmente además de ello una polidispersidad $PDI = M_w/M_n$, representando M_w el promedio de peso y M_n el número promedio del peso molecular, en el intervalo de 1,0 a 6,0 y preferentemente en el intervalo de 1,5 a 5,0.

Las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos se encuentran en el intervalo de -80 °C a +20 °C, de manera preferente en el intervalo de -70 °C a +15 °C y de manera particularmente preferente en el intervalo de -40 °C a 10 °C. El compuesto vulcanizable según la invención presenta una proporción de (a) : (b) de 1 : 3 a 3 : 1, preferentemente de 1 : 1.

En una forma de realización preferente el compuesto vulcanizable según la invención contiene

(a) al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos con un contenido de acetato de vinilo de al menos un 20 % en peso, preferentemente de al menos un 30 % en peso, de manera particularmente preferente de al menos un 40 % en peso referido al copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos, unidades de repetición derivadas de al menos un etileno y un éster de vinilo, al menos un monómero con contenido de grupos epóxidos seleccionado del grupo consistente en acrilato de 2-etilglicidilo, metacrilato de 2-etilglicidilo, acrilato de 2-(n-propil)glicidilo, metacrilato de 2-(n-propil)glicidilo, acrilato de 2-(n-butil)-glicidilo, metacrilato de 2-(n-butil)glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptilo), metacrilato de (6',7'-epoxiheptilo), éter de alilglicidilo, éter de alil-3,4-epoxiheptilo, éter de 6,7-epoxiheptilalilo, éter de vinilglicidilo, éter de vinil-3,4-epoxiheptilo, éter de 3,4-epoxiheptilvinilo, éter de 6,7-epoxiheptilvinilo, éter de o-vinil-bencilglicidilo, éter de m-vinilbencilglicidilo, éter de p-vinilbencilglicidilo y óxido de 3-vinilciclohexeno, y

(b) al menos un caucho de nitrilo carboxilado.

En una forma de realización preferente según la invención se trata de compuestos vulcanizables, los cuales presentan (c) adicionalmente al menos un material de relleno. Pueden usarse por ejemplo negro de humo, ácido silícico, nanotubos de carbono, teflón (éste último preferentemente en forma de polvo) o silicatos.

En otras formas de realización los compuestos vulcanizables según la invención pueden contener también uno o varios aditivos habituales para el experto en caucho. Estos aditivos comprenden activadores de material de relleno, agentes de protección contra el envejecimiento, agentes de protección contra la reversión, agentes protectores contra la luz, agentes protectores contra el ozono, agentes auxiliares de procesamiento, plastificantes, aceites minerales, agentes de adhesividad, agentes propelentes, colorantes, pigmentos, ceras, resinas, agentes diluyentes, retardadores de la vulcanización, así como otros o diferentes aditivos, los cuales son conocidos en la industria del caucho (Ullmann's Encyclopedie of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol. A 23 "Chemicals and Additives", p. 366-417).

10 Como **activadores de material de relleno** se tienen en consideración por ejemplo silanos orgánicos, preferentemente viniltrimetiloxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxi-etoxi)silano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletioxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano o (octadecil)metildimetoxisilano. Otros activadores de material de relleno representan por ejemplo sustancias tensoactivas como trietanolamina, trimetilolpropano, hexatriol y polietilenglicoles con pesos moleculares de 74 a 10 000 g/mol. La cantidad de activadores de material de relleno es habitualmente de 0 a 10 partes en peso, referido a 100 partes en peso del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos.

20 Como **agentes de protección contra el envejecimiento** pueden añadirse a los compuestos vulcanizables todos aquellos conocidos por el experto, los cuales se usan habitualmente en cantidades de 0 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 3 partes en peso, referido a 100 partes en peso del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos.

25 Como **agentes desmoldeadores** se tienen en consideración por ejemplo ácidos grasos u oleicos saturados o parcialmente insaturados y sus derivados (éster de ácido graso, sales de ácido graso, alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos). Pueden usarse además de ello productos aplicables sobre la superficie del molde, como por ejemplo, productos a partir de compuestos de silicona de bajo peso molecular, productos a partir de polímeros de flúor, así como productos a partir de resinas fenólicas. Los agentes desmoldeadores se usan en cantidades de 0 a 30 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, referido a 100 partes en peso del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos.

También es posible el refuerzo con portadores de resistencia (fibras) de vidrio según la enseñanza del documento US-A-4,826,721, así como el refuerzo mediante cuerda, tejido, fibras de poliamidas alifáticas y aromáticas (Nylon®, Aramid®), poliésteres y productos de fibras naturales.

Es **objetivo de la invención** además de ello el procedimiento para la preparación de los compuestos vulcanizables mediante la mezcla de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos (a) con al menos un caucho de nitrilo carboxilado (b), siendo la proporción de (a) con respecto a (b) de 1 : 3 a 3 : 1, preferentemente de 1 : 1. Este proceso de mezcla puede producirse en todos los dispositivos de mezcla habituales para el experto. Siempre y cuando se usen uno o varios materiales de relleno, así como uno o varios aditivos de caucho adicionales, éstos pueden mezclarse también en un orden cualquiera.

Es también **objetivo de la invención** un procedimiento para la preparación de caucho vulcanizado a partir de copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos, reticulándose el compuesto vulcanizable según la invención mediante el aumento de la temperatura en el intervalo de 20 a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 50 a 230 °C, de manera particularmente preferente de 100 °C a 210 °C. La duración de la reacción de reticulación se encuentra en el intervalo de (1) minuto hasta varios días, preferentemente 5 minutos a 120 minutos. La duración de la vulcanización se rige en función del producto de vulcanización deseado.

50 Son también **objeto de la invención** los cauchos vulcanizados que pueden obtenerse de esta manera. Éstos muestran muy buenos valores en la prueba de deformación por compresión a temperatura ambiente, 100 °C y 150 °C y además de ello una alta tensión de tracción hasta 400 % con buenos alargamientos de rotura hasta 25 MPa.

55 Ejemplos:

El contenido de nitrógeno para la determinación del **contenido de acrilonitrilo** ("contenido de ACN") se determina en los cauchos de nitrilo con contenido de grupos epóxidos, opcionalmente total o parcialmente hidrogenados, según la invención, según DIN 53 625 según Kjeldahl. Debido al contenido de comonomeros polares, los cauchos de nitrilo opcionalmente hidrogenados, con contenido de grupos epóxidos, son solubles habitualmente en metiletilcetona a 20 °C > 85 % en peso.

La determinación de la **temperatura de transición vítrea**, así como sus llamados puntos de aparición y de desplazamiento, se produce mediante calorimetría diferencial dinámica (en inglés: *Differential Scanning Calorimetry* - DSC) según ASTM E 1356-03 o según DIN 11357-2.

La determinación **del contenido de termonómeros** de los polímeros individuales se produjo mediante 1H NMR (dispositivo: Bruker DPX400 con software XWIN-NMR 3.1, frecuencia de medición 400 MHz).

5 La determinación de los valores para la **viscosidad de Mooney** (ML 1+4@100 °C) se produce respectivamente mediante un viscosímetro de discos de corte según DIN 53523/3 o ASTM D 1646 a 100 °C.

El **desarrollo de vulcanización** en MDR y sus datos analíticos se midieron en un reómetro Monsanto MDR 2000 según ASTM D5289-95.

10 La **deformación residual por presión** ("DVR" del alemán *Druckverformungsrest*) (en inglés: *Compression Set*) se midió con la temperatura indicada según DIN 53517.

La **dureza según Shore A** se midió según ASTM-D2240-81.

15 Las **pruebas de tracción** para la determinación de la tensión en dependencia de la deformación se llevaron a cabo según DIN 53504 o ASTM D412-80.

Las abreviaturas indicadas en las siguientes tablas tienen los siguientes significados:

| | | |
|----|--------------------|---|
| 20 | "RT" | Temperatura ambiente (23 ± 2 °C) |
| | "TS" | Resistencia a la tracción (en inglés <i>Tensile strength</i>), tensión por tracción, medida a RT |
| | "EB" | Alargamiento de rotura (en inglés <i>Elongation at break</i>), medido a RT |
| | "M50" | Módulo a 50% de alargamiento, medido a RT |
| | "M100" | Módulo a 100% de alargamiento, medido a RT |
| 25 | "M300" | Módulo a 300% de alargamiento, medido a RT |
| | "S máx" | Es el momento de giro máximo de la isoterma de reticulación |
| | "t ₁₀ " | Es el tiempo, cuando se alcanza el 10 % de S máx |
| | "t ₉₅ " | Es el tiempo, cuando se alcanza el 95% de S máx |

30 **Se usaron las siguientes sustancias en los ejemplos:**

Las siguientes sustancias químicas se obtuvieron como productos comerciales de las correspondientes empresas indicadas o tienen su origen en instalaciones de producción de las empresas indicadas.

| | | |
|----|---|---|
| 35 | Corax® N550/30 | Negro de humo (producto comercial de la empresa Evonik Degussa) |
| | Etileno | Producto comercial de la empresa Air Liquide Deutschland GmbH |
| | Acetato de vinilo | Producto comercial de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| | Glicidilmetacrilato | Producto comercial de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| 40 | Krynac X 750 Grade | Caucho de nitrilo carboxilado con un 7 % de grupos carboxílicos, un 27% de ACN, 47 MU (producto comercial de la empresa LANXESS Emulsion Rubber, La Wantzenau, Francia) |
| | terc. Butanol | Producto comercial de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| | 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo (ADVN) | Producto comercial de la empresa Du Pont de Nemours |

45 **I Producción del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de epóxido según la invención**

La producción del copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de epóxido se produjo en un autoclave de agitado de 5 L. Para ello se introdujeron en el reactor de 5 L 2030 g de una solución consistente en 709,0 g de t-butanol, 1317,0 g de acetato de vinilo, 4,0 g de glicidilmetacrilato y 252,5 g de una solución de activador consistente en 2,50 g de AVDN y 250,0 g de solución de acetato de vinilo-t-butanol (acetato de vinilo 20 %) sucesivamente a RT.

50 El reactor se solicitó con nitrógeno y a continuación se añadieron 1083 g de etileno. La temperatura se elevó a 61 °C, ajustándose una presión de aproximadamente 380 bares. Tras media hora se dosificó una solución consistente en 122,2 g de t-butanol, 107,8 g de acetato de vinilo y 76,0 g de glicidilmetacrilato con una velocidad de 0,6 g/min a la mezcla de reacción. Durante la totalidad de la reacción se mantiene la presión en aproximadamente 380 bares mediante la adición de etileno.

55 Tras un tiempo de reacción de 10 horas se distendió la reacción y finalmente se retiró el agente disolvente.

El copolímero de glicidilmetacrilato-etileno-acetato de vinilo producido de esta manera tiene la siguiente composición:

| | |
|----|--------------------------------------|
| 60 | 38,0 % en peso de etileno |
| | 55,3 % en peso de acetato de vinilo |
| | 6,7 % en peso de glicidilmetacrilato |

65 La viscosidad de Mooney (ML1+4/100 °C) es de 16.4 Mu. La temperatura de transición vítrea es de -21 °C.

II Producción de cauchos vulcanizados del copolímero de glicidilmetacrilato-etileno-acetato de vinilo de I con un caucho de nitrilo carboxilado

5 A partir del copolímero de glicidilmetacrilato-etileno-acetato de vinilo (a) y de un caucho de nitrilo carboxilado (b) se produjeron mezclas tal como se describe a continuación, las cuales se vulcanizaron. Los componentes de las mezclas vulcanizables se refieren a 100 partes de caucho.

10 Las mezclas se produjeron en el cilindro. Para ello se mezclaron los dos cauchos (a) y (b) con negro de humo en el cilindro durante 15 minutos. La temperatura no superó en este caso los 120 °C. Como caucho de nitrilo carboxilado se usó un Krynac® X 750 Grade de la empresa LANXESS Emulsion Rubber, La Wantzenau, Francia, comercial.

Tabla 1: composición de la mezcla vulcanizable para cauchos vulcanizados

| Mezcla vulcanizable | | V1 |
|---|---------------------------|------------------------------|
| Copolímero de glicidilmetacrilato-etileno-acetato de vinilo (a) | | 50 partes por cien de caucho |
| Krynac X 750 (caucho de nitrilo carboxilado (b)) | | 50 partes por cien de caucho |
| Corax® N550/30 (negro de humo) | | 50 partes por cien de caucho |
| Total | partes por cien de caucho | 150 |
| Densidad | g/ccm | 1,212 |

El caucho vulcanizado obtenido tenía las propiedades indicadas en las tablas 2 a 4:

15

Tabla 2: caucho vulcanizado V1; desarrollo de la vulcanización en MDR (190 °C/30 minutos)

| Caucho vulcanizado | V1 |
|-----------------------|-------|
| S máx (dNm) | 22,24 |
| t ₁₀ (min) | 1,5 |
| t ₉₅ (min) | 24,5 |

Tabla 3: cauchos vulcanizados V1, propiedades

| Caucho vulcanizado | | V1 |
|-----------------------------|---------|------|
| Temperatura de reticulación | °C | 190 |
| TS | MPa | 18.5 |
| EB | % | 320 |
| M50 | MPa | 2.5 |
| M100 | MPa | 6.0 |
| M300 | MPa | 17.9 |
| Dureza | Shore A | 69 |

20

Tabla 4: caucho vulcanizado V1, deformación residual por presión a 150 °C

| Caucho vulcanizado | DVR 22 h | DVR 70 h |
|---------------------|----------|----------|
| Temperatura: 100 °C | 14 % | 21 % |
| Temperatura: 150 °C | 36 % | 51 % |

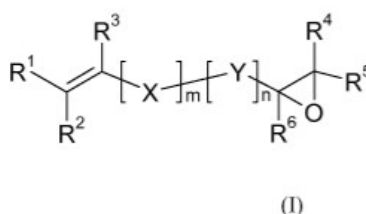
REIVINDICACIONES

1. Compuesto vulcanizable que contiene

- 5 (a) al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos con un contenido de acetato de vinilo de al menos un 20 % en peso, preferentemente de al menos un 30 % en peso, de manera particularmente preferente de al menos un 40 % en peso, referido al copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos y
- 10 (b) al menos un caucho de nitrilo carboxilado,

siendo la proporción de (a) con respecto a (b) de 1 : 3 a 3 : 1, preferentemente de 1 : 1.

2. Compuesto vulcanizable según la reivindicación 1, caracterizado por que el copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos (a) presenta unidades de repetición de un monómero con contenido de grupos epóxidos de la fórmula general (I)



en la cual,

20 **m** es 0 o 1 y

X representa O, O(CR₂)_p, (CR₂)_pO, C(=O)O, C(=O)O(CR₂)_p, C(=O)NR, (CR₂)_p, N(R), N(R)(CR₂)_p, P(R), P(R)(CR₂)_p, P(=O)(R), P(=O)(R)(CR₂)_p, S, S(CR₂)_p, S(=O), S(=O)(CR₂)_p, S(=O)₂(CR₂)_p o S(=O)₂, pudiendo tener R en estos radicales los mismos significados que R₁-R₆.

25 **Y** representa unidades de repetición de uno o de varios monómeros mono o poliinsaturados, comprendiendo dienos conjugados o no conjugados, alquinos y enlaces de vinilo, o un elemento estructural que se deriva de polímeros que comprenden poliéter, en particular polialquilenglicoleter y polialquilenóxidos, polisiloxanos, polioles, policarbonatos, poliuretanos, poliisocianatos, polisacáridos, poliésteres y poliamidas,

n y **p** son iguales o diferentes y se encuentran en cada caso en el intervalo de 0 a 10.000,

30 **R**, **R**¹, **R**², **R**³, **R**⁴, **R**⁵ y **R**⁶ son iguales o diferentes y representan H, un radical alquilo lineal o ramificado, saturado, mono o poliinsaturado, un radical carbo o heterocíclico saturado, mono o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, carbamoilo, alquiltio, ariltio, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfinilo, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfónicos, sulfamoilo, hidroximino, alcocarbonilo, F, Cl, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sililo, sililoxi, nitrilo, boratos, selenatos, carbonilo, carboxilo, oxicarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos o isocianuros.

35

3. Compuesto vulcanizable según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos (a) contiene unidades de repetición de un monómero con contenido de grupos epóxidos seleccionado del grupo de acrilato de 2-etilglicidilo, metacrilato de 2-etilglicidilo, acrilato de 2-(n-propil)glicidilo, metacrilato de 2-(n-propil)glicidilo, acrilato de 2-(n-butil)glicidilo, metacrilato de 2-(n-butil)glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptilo), metacrilato de (6',7'-epoxiheptilo), éter de alilglicidilo, éter de alil-3,4-epoxiheptilo, éter de 6,7-epoxiheptilalilo, éter de vinilglicidilo, éter de vinil-3,4-epoxiheptilo, éter de 3,4-epoxiheptilvinilo, éter de 6,7-epoxiheptilvinilo, éter de o-vinil-bencilglicidilo, éter de m-vinilbencilglicidilo, éter de p-vinilbencilglicidilo y óxido de 3-vinilciclohexeno.

40

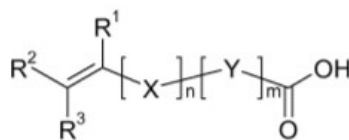
45

4. Compuesto vulcanizable según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la proporción de monómeros epóxidos es inferior al 20 % en peso, preferentemente inferior al 15 % en peso, de manera particularmente preferente inferior al 10 % en peso, referido al copolímero de etileno y acetato de vinilo.

50

5. Compuesto vulcanizable según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el caucho de nitrilo carboxilado presenta unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β-insaturado y uno o varios monómeros con contenido de grupos carboxílicos.

55 6. Compuesto vulcanizable según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el caucho de nitrilo carboxilado presenta unidades de repetición de un monómero con contenido de grupos carboxílicos de la fórmula general (II)



(II)

en la cual

5 R^1 , R^2 , R^3 son iguales o diferentes y representan H un radical alquilo lineal o ramificado, saturado, mono o poliinsaturado, un radical carbo o heterociclilo saturado, mono o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, carbamoilo, alquiltio, ariltio, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfenilo, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfónicos, sulfamoilo, hidroximino, alcoxicarbonilo, F, Cl, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sililo, sililoxi, nitrilo, boratos, selenatos, carbonilo, carboxilo, oxicarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos, isocianuros o grupos carboxilos.

10 n es 0 o 1 y

X representa O, $O(CR_2)_p$, $(CR_2)_pO$, $C(=O)O$, $C(=O)O(CR_2)_p$, $C(=O)NR$, $(CR_2)_p$, $N(R)$, $N(R)(CR_2)_p$, $P(R)$, $P(R)(CR_2)_p$, $P(=O)(R)$, $P(=O)(R)(CR_2)_p$, S, $S(CR_2)_p$, $S(=O)$, $S(=O)(CR_2)_p$, $S(=O)_2(CR_2)_p$ o $S(=O)_2$, pudiendo tener R en estos radicales los mismos significados que R^1 - R^3 y pudiendo adoptar P valores entre 1 y 1000.

15 m es 0 o 1 e

Y siendo iguales o diferentes y representando un radical alquilo lineal o ramificado, saturado, mono o poliinsaturado, un radical carbo o heterociclilo saturado, mono o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo o radical alcoxiarilo.

20 7. Compuesto vulcanizable según la reivindicación 6, **caracterizado por que** la cantidad de monómeros con contenido de grupos carboxilos es de 1 - 20 partes en peso, preferentemente de 2 - 10 partes en peso, referido a 100 partes en peso del caucho de nitrilo, que se deriva de acrilonitrilo y los monómeros de dieno conjugados.

8. Compuesto vulcanizable según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el caucho de nitrilo carboxilado está completa o parcialmente hidrogenado.

25

9. Compuesto vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene

30 (a) al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos con un contenido de acetato de vinilo de al menos un 20 % en peso, preferentemente de al menos un 30 % en peso, de manera particularmente preferente de al menos un 40 % en peso, referido al copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un etileno, un éster de vinilo, al menos un monómero con contenido de grupos epóxidos seleccionadas del grupo consistente en acrilato de 2-etilglicidilo, metacrilato de 2-etilglicidilo, acrilato de 2-(n-propil)glicidilo, metacrilato de 2-(n-propil)glicidilo, acrilato de 2-(n-butil)-glicidilo, metacrilato de 2-(n-butil)glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptilo)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptilo), metacrilato de (6',7'-epoxiheptilo), éter de alilglicidilo, éter de alil-3,4-epoxiheptilo, éter de 6,7-epoxiheptilalilo, éter de vinilglicidilo, éter de vinil-3,4-epoxiheptilo, éter de 3,4-epoxiheptilvinilo, éter de 6,7-epoxiheptilvinilo, éter de o-vinil-bencilglicidilo, éter de m-vinilbencilglicidilo, éter de p-vinilbencilglicidilo y óxido de 3-vinilciclohexeno y

40 (b) al menos un caucho de nitrilo carboxilado.

10. Procedimiento para la preparación de un compuesto vulcanizado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 mediante la mezcla de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos (a) con al menos un caucho de nitrilo carboxilado (b), siendo la proporción de (a) con respecto a (b) de 1 : 3 a 3 : 1, preferentemente de 1 : 1.

45

11. Procedimiento para la preparación de cauchos vulcanizados a base de copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido de grupos epóxidos, **caracterizado por que** el compuesto vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 se reticula mediante aumento de la temperatura en el intervalo de 20 a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 50 a 230 °C, de manera particularmente preferente en 100 °C a 210 °C.

50

12. Cauchos vulcanizados que pueden ser obtenidos mediante el procedimiento según la reivindicación 11.