

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 250**

51 Int. Cl.:

C08F 236/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.12.2011 PCT/EP2011/074249**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12089817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2011 E 11802768 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2658908**

54 Título: **Composiciones vulcanizables a base de cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi**

30 Prioridad:

29.12.2010 EP 10290682

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

08.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRANDAU, SVEN;
KLIMPEL, MICHAEL;
MAGG, HANS y
WELLE, ACHIM**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 699 250 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

Composiciones vulcanizables a base de cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi

- 5 La invención se refiere a composiciones vulcanizables a base de cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenados y reticulantes especiales, a un procedimiento para su producción, a un procedimiento para la producción de vulcanizados a partir de los mismos, a los vulcanizados así obtenidos así como cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi, total o parcialmente hidrogenados.
- 10 Por cauchos de nitrilo, denominados de forma abreviada a menudo también como "NBR", se entienden cauchos en los que se trata de co- o terpolímeros de al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales. Por cauchos de nitrilo hidrogenados ("HNBR") se entienden los co- o terpolímeros correspondientes, en los que los dobles enlaces C=C de las unidades de dieno incorporadas por polimerización están total o parcialmente hidrogenados.
- 15 Durante muchos años, tanto NBR como HNBR han ocupado una posición consolidada en el sector de los elastómeros especiales. Disponen de un excelente perfil de propiedades en forma de excelente resistencia al aceite, una buena estabilidad térmica, una excelente resistencia frente al ozono y productos químicos, siendo la última incluso más pronunciada en el caso de HNBR que en el caso de NBR. NBR y el HNBR presentan asimismo muy buenas propiedades mecánicas así como técnicas de aplicación. Por este motivo, se usan ampliamente en una gran diversidad de campos de aplicación diferentes, y se emplean, por ejemplo, para la producción de juntas, mangueras, cinturones y elementos de amortiguación en el sector de la automoción, asimismo para estatores, precintos de pozos y precintos de válvulas en el sector de la producción de petróleo, así como para numerosas partes en la industria eléctrica, de la construcción de máquinas y construcción naval. Están disponibles en el mercado una multitud de tipos diferentes, y estos presentan, de acuerdo con el sector de aplicación, diferentes monómeros, pesos moleculares, polidispersidades así como propiedades mecánicas y físicas. Además de los tipos estándar, existe una demanda en aumento principalmente de tipos de especiales que presentan contenidos de termonómeros especiales o de funcionalizaciones particulares.
- 20 En el uso práctico de los cauchos (H)NBR, la vulcanización de los cauchos también se está volviendo cada vez más importante, es decir, en particular el sistema reticulante y las condiciones de vulcanización. De ese modo, además de los sistemas de reticulación de caucho clásicos basados en peróxidos o azufre, que ya llevan varias décadas en vigencia, en los últimos años se han visto desarrollos de diversos conceptos nuevos para la reticulación alternativa. Tales conceptos de reticulación incluyen también polímeros que, debido a sus grupos funcionales, no son aptos para todas las formas de reticulación y agentes de reticulación y por lo tanto representan un desafío particular.
- 25 En el documento US-A-4.094.831 se describe la reticulación de co- o terpolímeros de dienos conjugados C₄-C₁₀, dado el caso adicionalmente olefinas C₂-C₁₄ y un monómero que contiene grupos epoxi mediante el uso de mono- y poliaminas, mono- y polianhídridos así como ácidos mono- y policarboxílicos. No se emplea como monómero acrilonitrilo para la producción de estos co- o terpolímeros.
- 30 En Polymer 46 (2005) 7632-7643 se describe la producción de copolímeros de butadieno-estireno injertados con metacrilato de glicidilo (ABS-g-GMA) mediante polimerización en emulsión. A partir de este polímero de ABS-g-GMA se produce a continuación con poli(tereftalato de butileno) (PBT) una combinación. Se informa de una buena dispersabilidad de las partículas de ABS-g-GMA en la matriz de PBT, lo que se atribuye a una reacción entre los grupos carboxilo/hidroxi de los extremos de cadena de PBT y los grupos epoxi de las unidades de GMA en la interfase.
- 35 La reticulación de los cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi con compuestos de azufre o compuestos de peróxido se conoce por sí misma. El documento WO-A-02/46254 describe polímeros cuaternarios con grupos hidroxilo o epoxi funcionales, que se forman a partir de dienos conjugados, compuestos aromáticos sustituidos con vinilo, nitrilos olefínicamente insaturados y monómeros de vinilo que contienen grupos hidroxilo o grupos epoxi. Para la vulcanización de estos polímeros cuaternarios se mencionan como reticulante azufre y donadores de azufre tales como polisulfuros, por ejemplo ditiocarbamatos y polisulfuros de tiuram. De acuerdo con los ejemplos del documento WO-A-02/46254 el reticulante de azufre se emplea en cantidades de 1,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de todos los cauchos contenidos en la mezcla vulcanizable.
- 40 El documento JP-A-2005/120143 se refiere a cauchos que contienen unidades de repetición de un nitrilo insaturado, de al menos un éster de ácido acrílico, de un monómero de epoxi, de al menos un polieno cíclico no conjugado y dado el caso de monómeros insaturados adicionales, tales como por ejemplo butadieno. Para la reticulación se mencionan azufre, peróxidos orgánicos o sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos o anhídridos de los mismos.
- 45 En European Polymer Journal 37 (2001), páginas 547-557 se describen cauchos de nitrilo injertados con metacrilato de glicidilo que se emplean como compatibilizadores en mezclas de polímeros. Se preparan mediante reacción de injerto iniciada con peróxidos de metacrilato de glicidilo sobre el caucho de NBR.

En el documento EP-A-0 160 399 se describen polímeros cuaternarios basados en un (met)acrilato de alquilo sustituido con ciano, un acrilato de alquilo, un monómero reticulable y un monómero insaturado adicional para aplicaciones en particular en el sector de la automoción, en los que se requiere una elevada temperatura de uso, una buena estabilidad al ozono y al petróleo ácido o gasohol. Como monómero reticulable puede emplearse también un monómero que contiene grupos epoxi. Para la reticulación se mencionan en el caso de polímeros insaturados azufre, donadores de azufre o peróxidos, y en el caso de presencia de grupos epóxido la reticulación de los mismos mediante poliaminas y sales de las mismas, compuestos de amonio o en combinación con sistemas de reticulación convencionales.

En Polymer 40 (1999), páginas 3665-3676 se describe el uso de un terpolímero especial de metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo/acrilato de etilo (MGE) para aumentar la compatibilidad del poli(tereftalato de butileno) (PBT) con los terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) en combinaciones. Se indica que la cantidad residual de ácidos remanente en el ABS preparado mediante polimerización en emulsión puede conducir a reacciones de reticulación que involucran las funcionalidades epoxi del MGE. Se describe que las funciones nitrilo y epóxido pueden formar oxazolininas en una reacción posterior, o los nitrilos se pueden hidrolizar para obtener grupos carboxilo, que, a su vez pueden reaccionar con grupos epoxi. Se presenta la evidencia de que estas reticulaciones tienen un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas del ABS y de la mezcla, y se concluye, además, que los ácidos fuertes pueden causar la formación de un gel o de una red reticulada en la matriz de SAN, siempre que esté presente el terpolímero de MGE.

El **objetivo de la presente invención** consistía en proporcionar un sistema de reticulación térmicamente estable para cauchos de nitrilo que contienen grupos epóxido, mediante lo cual en composiciones vulcanizables a base de cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi de este tipo puede reducirse sustancialmente o evitarse totalmente el uso de reticulantes peroxídicos o que contienen azufre así como catalizadores de reticulación que contienen metales pesados tóxicos.

El nuevo sistema de reticulación evitará las desventajas de los reticulantes existentes, se introducirá fácilmente en las composiciones que cauchos de nitrilo vulcanizables y permitirá una reacción de reticulación en condiciones sin complicaciones, sin que a este respecto se produzcan reacciones secundarias tales como por ejemplo reacciones ácido-base con otros aditivos de la composición vulcanizable tal como por ejemplo agentes antienviejamiento. Los reticulantes empleados presentarán una buena manipulabilidad y una baja toxicidad y podrán emplearse de forma igualmente satisfactoria para los cauchos de nitrilo que contienen grupos epóxido como para los cauchos de nitrilo hidrogenados que contienen grupos epóxido. Los cauchos de (H)NBR que contienen grupos epóxido reticulados de ese modo presentarán, en la medida de lo posible, valores de buenos a muy buenos en el ensayo de deformación permanente por compresión, en particular a temperaturas elevadas, mostrarán una buena combinación de alargamiento de rotura y resistencia a la tracción, y por lo tanto ofrecer una alternativa o mejora sobre los sistemas convencionales.

El objetivo se consigue mediante una composición vulcanizable que contiene

(i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado y

(ii) al menos una base de Lewis y/o Brönstedt, seleccionándose la(s) base(s) de Lewis del grupo que consiste en éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifenilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, bupiridina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina y dietil éter y la(s) base(s) de Brönstedt se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono- o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio, como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

Sorprendentemente, en el uso de acuerdo con la invención de los reticulantes (ii) mencionados anteriormente en la composición vulcanizable pueden formarse redes térmicamente estables. La reticulación o vulcanización se cataliza por las bases de Lewis o Brönstedt.

La mezcla vulcanizable se encuentra en forma sólida y preferentemente no contiene ningún disolvente orgánico, en particular ninguno de los siguientes disolventes seleccionados del grupo que consiste en metiletilcetona, acetona, metilisobutilcetona, tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo y mezclas de los mismos.

Cantidad del reticulante (ii):

5 La composición de acuerdo con la invención contiene adecuadamente de 0,01 a 30 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 25 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 20 partes en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 15 partes en peso, en particular más de 1 a 15 partes en peso y en particular preferentemente de 1,5 a 10 partes en peso, en cada caso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), de al menos una base de Lewis y/o Brönsted como reticulante (ii).

Cantidad de otros reticulantes:

10 La cantidad empleada de otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii), tales como por ejemplo azufre, donadores de azufre y peróxidos puede reducirse drásticamente, o incluso puede prescindirse por completo de otros reticulantes. En una forma de realización, la composición vulcanizable contiene otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) como máximo hasta una cantidad de 2,3 partes en peso, preferentemente como máximo hasta una cantidad de 2,25 partes en peso, de manera especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 2 partes en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 1,5 partes en peso, en particular como máximo hasta una cantidad de 1 parte en peso, en particular preferentemente como máximo hasta una cantidad de 0,5 partes en peso y en particular de manera especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 0,4 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

25 Siempre que la composición vulcanizable contiene aún uno o varios cauchos distintos de los mencionados en (i), están contenidos entonces otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad de menos de como 1,5 partes en peso, preferentemente como máximo hasta una cantidad de 1,3 partes en peso, de manera especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 1,25 partes en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 1 partes en peso, en particular como máximo hasta una cantidad de 0,75 partes en peso, en particular preferentemente como máximo hasta una cantidad de 0,4 partes en peso y en particular de manera especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 0,35 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la suma del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado y todos los demás cauchos contenidos en la composición. Con respecto a composiciones vulcanizables, que además del reticulante (ii) incluyen también una mayor cantidad de otros reticulantes, presentan de acuerdo con la invención la ventaja de llevar a vulcanizados con deformación permanente por compresión (*compression set*) mejorada, es decir, más baja, en particular a temperaturas más altas.

35 Es posible que la composición vulcanizable no presente en absoluto ningún otro reticulante aparte del/de los reticulante(s) (ii). Además puede prescindirse también del uso de cocatalizadores conocidos, de modo que puede accederse a vulcanizados libres de metales pesados. En una forma de realización, la composición vulcanizable no contiene ningún cocatalizador, en particular ningún cocatalizador que contiene metal pesado. En otra forma de realización, la composición vulcanizable de acuerdo con la invención no contiene ningún otro reticulante aparte del/de los reticulantes (ii) y asimismo ningún cocatalizador, en particular ningún cocatalizador que contiene metal pesado. La densidad de reticulación puede controlarse mediante el porcentaje de grupos epoxi en el caucho de nitrilo y ajustarse en amplios intervalos.

45 Los vulcanizados obtenidos muestran valores excelentes en el ensayo de deformación permanente por compresión a temperaturas de temperatura ambiente hasta temperaturas de 150 °C.

50 En una forma de realización, en el caso del caucho de nitrilo puede tratarse también de un caucho de nitrilo total o parcialmente hidrogenado, en el que los dobles enlaces C=C presentes en las unidades de repetición del caucho de nitrilo están total o parcialmente hidrogenados.

Reticulante (ii): Base(s) de Lewis y/o Brönsted

Bases de Lewis:

55 Como bases de Lewis se emplean éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifenilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, biperidina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina o dietil éter.

60 Como bases de Lewis mencionadas anteriormente pueden, siempre que a este respecto se trate en cada caso de donadores de pares de electrones,

(a) emplearse metales de transición o semimetales, aluminio, galio, indio, estaño, talio o plomo en su forma elemental o

65 (b) compuestos de alquilo o arilo, ésteres, sales, compuestos de complejo u óxidos de los metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición o semimetales, de aluminio, galio, indio, estaño, talio, plomo, nitrógeno, oxígeno o fósforo,

Preferentemente se emplean como bases de Lewis mencionadas anteriormente, siempre que a este respecto se trate en cada caso de donadores de pares de electrones,

- 5 (a) metales de transición o semimetales, aluminio, indio o estaño en forma elemental o
 (b) compuestos de alquilo o arilo, ésteres, sales, compuestos de complejo u óxidos de los metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición o semimetales, de aluminio, indio, estaño, nitrógeno, oxígeno o fósforo

Bases de Brönstedt:

10 Como base(s) de Brönstedt se seleccionan aquellas del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono-
 15 o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio.

Carbonatos preferidos son carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio y carbonato de litio.

Aminas sustituidas o no sustituidas preferidas son amoniaco, trietilamina, diisopropilamina y trietanolamina.

20 **Heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos** preferidos son piridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, tetrametiletildiamina, pirrolidina, pirazol, piperidina, pirrol e imidazol.

25 **Derivados de urea sustituidos o no sustituidos** preferidos son urea, biuret, tiourea, dimetilurea y N,N'-dimetilpropilenurea.

30 **Sales de ácidos sulfónicos** preferidas son ácidos alquilbencilsulfónicos de sodio, en particular ácido dodecibencilsulfónico de sodio. Sales preferidas de los **ácidos fosfónicos** son sales de sodio o potasio del ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico), ácido aminotrimetilenfosfónico y ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico).

Sales de los ácidos carboxílicos preferidas son sales de sodio o de potasio del ácido ascórbico, ácido acético, ácido propiónico, ácido acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico, ácido abiético y ácidos grasos saturados e insaturados tales como por ejemplo ácido esteárico y ácido oleico.

35 **Compuestos organometálicos de los elementos litio, sodio y potasio** preferidos son etanolato de sodio, metanolato de sodio, butil-litio, diisopropilamida de litio y etanolato de potasio.

En una forma de realización preferida, la composición vulcanizable de acuerdo con la invención contiene

40 (i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado,
 y

45 (ii) al menos una base de Lewis seleccionada del grupo que consiste en éteres corona, criptandos, trifenilfosfina y biperidina y/o una base de Brönstedt seleccionada del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de litio, trietilamina, diisopropilamina, trietanolamina, piridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, tetrametiletildiamina, pirrolidina, pirazol, piperidina, pirrol, imidazol, urea, biuret, dimetilurea, N,N'-dimetilpropilenurea y ácido dodecibencilsulfónico de sodio como reticulante,

50 estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

55 La cantidad del reticulante (ii) puede seleccionarse en función de la concentración de los grupos epoxi en el caucho de nitrilo.

La composición vulcanizable contiene habitualmente (i)

60 al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado,
 y

65 (ii) de 0,01 a 30 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 25 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 20 partes en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 15 partes en peso en particular más de 1 a 15 partes en peso y en particular preferentemente de 1,5 a 10 partes en peso en cada caso

con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), de al menos una base de Lewis y/o Brønsted, seleccionándose la(s) base(s) de Lewis del grupo que consiste en éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifenilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, biperidina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina y dietil éter y la(s) base(s) de Brønsted se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono- o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio, como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

Se prefieren composiciones vulcanizables que contienen

(i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición, que se derivan de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un monómero que contiene grupos epoxi, y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado,

(ii) de 0,01 a 30 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 25 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 20 partes en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 15 partes en peso en particular más de 1 a 15 partes en peso y en particular preferentemente de 1,5 a 10 partes en peso en cada caso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), de al menos una base de Lewis y/o Brønsted, seleccionándose la(s) base(s) de Lewis del grupo que consiste en éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifenilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, biperidina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina y dietil éter y la(s) base(s) de Brønsted se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono- o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio, como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

El al menos un caucho de nitrilo opcionalmente total o parcialmente hidrogenado (i) presenta en esta composición preferida de manera especialmente preferente exclusivamente unidades de repetición, que se derivan de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y al menos un monómero que contiene grupos epoxi.

De acuerdo con la invención las bases de Lewis y/o Brønsted se añaden al caucho de nitrilo opcionalmente total o parcialmente hidrogenado que contiene grupos epoxi después de su producción. Por lo tanto no se trata de bases que se liberan o se encuentran ya libres durante la producción del caucho de nitrilo opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, en particular la coagulación en el caso de la polimerización en emulsión, o durante su combinación, sino de bases dosificadas por separado. La adición tiene lugar al caucho de nitrilo después de su producción. Con ello se evita una reticulación parcial o gelificación parcial ya durante la producción del caucho de nitrilo.

Caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi:

Como cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenados (i) puede emplearse en las composiciones vulcanizables de acuerdo con la invención cualquier caucho de nitrilo adecuado, dado el caso total o parcialmente hidrogenado, que presentan unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado y contienen grupos epoxi.

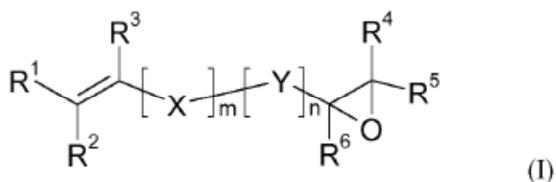
Los grupos epoxi pueden aplicarse o bien mediante injerto posterior de compuestos que contienen grupos epoxi en el caucho de nitrilo o también pueden atribuirse a unidades de repetición de un monómero que contiene grupos epoxi empleados adicionalmente durante la producción del caucho de nitrilo.

Preferentemente, en la composición vulcanizable de acuerdo con la invención se emplean aquellos cauchos de nitrilo opcionalmente total o parcialmente hidrogenados que contienen grupos epoxi, que contienen unidades de repetición de al menos un nitrilo, al menos de un dieno conjugado, de al menos un monómero que contiene grupos epoxi y opcionalmente de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polímero cíclico no conjugado. Los cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi se producen habitualmente polimerizándose

conjuntamente los monómeros mencionados anteriormente para la producción del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi. En este caso no está presente ningún caucho de injerto que se injertó con monómeros que contienen grupos epoxi, sino un caucho en el que el monómero que contiene grupos epoxi se incorporó en el marco de la polimerización en forma de unidades de repetición en la cadena principal de polímero.

5 En el caso del monómero que contiene grupos epoxi se trata por lo tanto de un monómero que contiene grupos epoxi, habitualmente que contiene al menos un doble enlace C=C y con ello insaturado, que se incorpora por polimerización a través del doble enlace C=C en la cadena principal de polímero.

10 Los monómeros que contienen grupos epoxi empleados para la producción de los cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi tienen preferentemente la fórmula general (I)



15 en la que,

m es 0 o 1

20 **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, donde R en estos restos es igual o distinto y puede tener los mismos significados que R¹-R⁶,

25 **Y** representa unidades de repetición de uno o varios monómeros mono- o poliinsaturados, que comprenden dienos conjugados o no conjugados, alquinos y compuestos de vinilo, o representa un elemento estructural que se deriva de polímeros que comprenden poliéteres, en particular polialquilenglicol éteres y poli(óxidos de alquileo), polisiloxanos, polioles, policarbonatos, poliuretanos, poliisocianatos, polisacáridos, poliésteres y poliamidas,

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

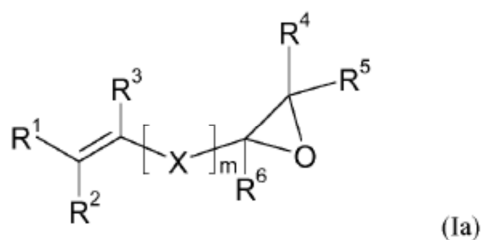
30 **R**, **R¹**, **R²**, **R³**, **R⁴**, **R⁵** y **R⁶** son iguales o distintos y representan H, un resto alquilo lineal o ramificado, saturado, mono- o poliinsaturado, un resto carbocíclico o heterocíclico saturado, mono- o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxilo, ariloxilo, heteroariloxilo, amino, amido, carbamoilo, alquiltio, ariltio, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfinilo, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfónicos, sulfamoilo, hidroximino, alcocarbonilo, F, Cl, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sililo, sililoxilo, nitrilo, boratos, selenatos, carbonilo, carboxilo, oxicarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos o isocianuros.

35 Opcionalmente los significados mencionados para los restos R, R¹ a R⁶ y las unidades de repetición Y de fórmula general (I) están sustituidos en cada caso una o varias veces.

40 Preferentemente los siguientes restos de los significados para R, R¹ a R⁶ presentan una sustitución simple o múltiple de este tipo: alquilo, carbociclilo, heterociclilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxilo, ariloxilo, alquiltio, ariltio, amino, amido, carbamoilo, F, Cl, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfinilo, sulfono, sulfino, sulfeno, sulfamoilo, sililo, sililoxilo, carbonilo, carboxilo, oxicarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, boratos, selenatos y epoxi. Como sustituyentes se tienen en cuenta – siempre que se resulten compuestos químicamente estables – todos los significados que puede adoptar R. Son especialmente adecuados como sustituyentes alquilo, carbociclilo, arilo, halógeno, preferentemente flúor, cloro, bromo o yodo, nitrilo (CN) y carboxilo.

45 **De manera especialmente preferente** se emplea un monómero que contiene grupos epoxi de fórmula general (I), en la que **X**, **R**, **R¹** a **R⁶** y **m** tienen los significados mencionados anteriormente para la fórmula general (I), y **p** y **n** son iguales o distintos y se encuentran en el intervalo de 0 a 100.

50 En particular preferentemente **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 que contiene grupos epoxi tiene por lo tanto la **estructura general (Ia)**



en la que

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

De manera especialmente preferente se emplea un monómero que contiene grupos epoxi de fórmula general (I), en la que **X, R y R¹ a R⁶** tienen los significados mencionados anteriormente para la fórmula general (I), **m** es igual a **1**, **p** es igual a **1** y **n** es igual a **0**.

Ejemplos preferidos de monómeros que contienen grupos epoxi son 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, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptilo), metacrilato de (6',7'-epoxiheptilo), alilglicidil éter, alil-3,4-epoxiheptil éter, 6,7-epoxiheptilalil éter, vinilglicidil éter, vinil-3,4-epoxiheptil éter, 3,4-epoxiheptilvinil éter, 6,7-epoxiheptilvinil éter o-vinilbencilglicidil éter, m-vinilbencilglicidil éter, p-vinilbencilglicidil éter, óxido de 3-vinilciclohexeno.

Como monómero que contiene grupos epoxi se emplea preferentemente un acrilato de glicidil(alquilo). De manera especialmente preferente se emplean acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

En una forma de realización preferida, la composición vulcanizable de acuerdo con la invención contiene

(i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un monómero que contiene grupos epoxi seleccionado del grupo que consiste 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, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptilo), metacrilato de (6',7'-epoxiheptilo), alilglicidil éter, alil-3,4-epoxiheptil éter, 6,7-epoxiheptilalil éter, vinilglicidil éter, vinil-3,4-epoxiheptil éter, 3,4-epoxiheptilvinil éter, 6,7-epoxiheptilvinil éter, o-vinilbencilglicidil éter, m-vinilbencilglicidil éter, p-vinilbencilglicidil éter y óxido de 3-vinilciclohexeno, y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado,

(ii) al menos una base de Lewis seleccionada del grupo que consiste en éteres corona, criptandos, trifenilfosfina y biperidina y/o al menos una base de Brønstedt seleccionada del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de litio, hidróxido de calcio, trietilamina, diisopropilamina, trietanolamina piridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, tetrametiletilendiamina, pirrolidina, pirazol, piperidina, pirrol, imidazol, urea, biuret, dimetilurea, N,N'-dimetilpropilenurea y ácido dodecilbencilsulfónico de sodio como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado (i).

En una forma de realización especialmente preferida, la composición vulcanizable de acuerdo con la invención contiene

(i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado, de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado,

(ii) al menos una base de Lewis seleccionada del grupo que consiste en éteres corona, criptandos, y trifenilfosfina o al menos una base de Brønstedt seleccionada del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, hidróxido de calcio, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, pirrolidina, pirazol, imidazol, urea, biuret, dimetilurea, N,N'-dimetilpropilenurea y ácido dodecilbencilsulfónico de sodio como reticulante

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene

grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado (i).

El **dieno conjugado** en el caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi puede ser de cualquier naturaleza. Preferentemente se emplean dienos conjugados (C₄-C₆). Se prefieren especialmente 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno o mezclas de los mismos. En particular se prefieren 1,3-butadieno e isopreno o mezclas de los mismos. Se prefiere muy especialmente 1,3-butadieno.

Como **nitrilo α,β -insaturado** puede emplearse cualquier nitrilo α,β -insaturado conocido, se prefieren nitrilos (C₃-C₅)- α,β -insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente acrilonitrilo.

Como monómeros copolimerizables adicionales pueden emplearse – en caso deseado - por ejemplo **monómeros vinílicos aromáticos**, preferentemente estireno, α -metilestireno y vinilpiridina, **monómeros de vinilo que contienen flúor**, preferentemente fluoroetilvinil éter, fluoropropilvinil éter, o-fluorometilestireno, pentafluorobenzoato de vinilo, difluoroetileno y tetrafluoroetileno, o también **monómeros antienviejecimiento copolimerizables**, preferentemente N-(4-anilino)fenil acrilamida, N-(4-anilino)fenil metacrilamida, N-(4-anilino)fenil cinamidas, N-(4-anilino)fenil crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi) anilina y N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi) anilina así como **dienos no conjugados**, tales como 4-cianociclohexeno y 4-vinilciclohexeno, o también **alquinos**, tales como 1- o 2-butino.

Además, como termonómeros copolimerizables pueden emplearse monómeros que contienen grupos hidroxilo, preferentemente (met)acrilatos de hidroxialquilo. Pueden emplearse en cambio también (met)acrilaminas sustituidas de manera correspondiente.

Ejemplos de monómeros de acrilato de hidroxialquilo adecuados son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)-acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de glicerol, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxihexilo, (met)acrilato de hidroxioctilo, hidroximetil(met)acrilamida, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropil-(met)acrilamida, itaconato de di-(etilenglicol), itaconato de di-(propilenglicol), itaconato de bis(2-hidroxipropilo), itaconato de bis(2-hidroxietilo), fumarato de bis(2-hidroxietilo), maleato de bis(2-hidroxietilo) e hidroximetilvinilcetona.

Como alternativa pueden emplearse como monómeros copolimerizables adicionales termonómeros copolimerizables que contienen grupos carboxilo, por ejemplo ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, sus mono- o –diésteres o sus anhídridos o amidas correspondientes.

Como **ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados** pueden emplearse preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico.

Pueden emplearse también **ésteres de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados**, preferentemente sus ésteres alquílicos y alcoxialquílicos. Se prefieren los ésteres alquílicos, en particular ésteres alquílicos C₁-C₁₈ de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, Se prefieren especialmente ésteres alquílicos, en particular ésteres alquílicos C₁-C₁₈ del ácido acrílico o del ácido metacrílico, en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, hexilacrilato de 2-etilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilatos de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Se prefieren también ésteres alcoxialquílicos de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, de manera especialmente preferente ésteres alcoxialquílicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico, en particular ésteres alcoxialquílicos C₂-C₁₂ del ácido acrílico o del ácido metacrílico, de manera muy especialmente preferente acrilato de metoximetilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo y (met)acrilato de metoxietilo. Pueden emplearse también mezclas de ésteres alquílicos, tales como por ejemplo los mencionados anteriormente, con ésteres alcoxialquílicos, por ejemplo en forma de los mencionados anteriormente. Pueden emplearse también acrilato de cianoalquilo y metacrilatos de cianoalquilo, en los que el número de átomos de C del grupo cianoalquilo asciende a 2-12, preferentemente acrilato de α -cianoetilo, acrilato de β -cianoetilo y metacrilato de cianobutilo. Pueden emplearse también acrilatos de hidroxialquilo y metacrilato de hidroxialquilo, en los que el número de átomos de C de los grupos hidroxialquilo asciende a 1-12, preferentemente acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 3-hidroxipropilo; pueden emplearse también acrilatos o metacrilatos que contienen grupos bencilo sustituidos con flúor, preferentemente acrilato de fluorobencilo y metacrilato de fluorobencilo. Pueden emplearse también acrilatos y metacrilatos que contienen grupos fluoroalquilo, preferentemente acrilato de trifluoroetilo y metacrilato de tetrafluoropropilo. Pueden emplearse también ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturados que contienen grupos amino tales como aminometilacrilato de dimetilo y aminoetilacrilato de dietilo.

Como monómeros copolimerizables adicionales pueden emplearse asimismo **ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados**, preferentemente ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido mesacónico.

Pueden emplearse asimismo **anhídridos de ácido dicarboxílico α,β -insaturados**, preferentemente anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido citracónico y anhídrido de ácido mesacónico.

Pueden emplearse asimismo **mono- o diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados**.

En el caso de estos mono- o diésteres de ácido dicarboxílico α,β -insaturados puede tratarse por ejemplo de mono- o diéster **alquílico**, preferentemente alquílico C₁-C₁₀, en particular etílico, n-propílico, iso-propílico, n-butilico, terc-butilico, n-pentílico o n-hexílico, **alcoxialquílico**, preferentemente alcoxialquílico C₂-C₁₂, de manera especialmente preferente alcoxialquílico C₃-C₈, **hidroxialquílico**, preferentemente hidroxialquílico C₁-C₁₂, de manera especialmente preferente hidroxialquílico C₂-C₈, **cicloalquílico**, preferentemente cicloalquílico C₅-C₁₂, de manera especialmente preferente cicloalquílico C₆-C₁₂, **alquilcicloalquílico**, preferentemente alquilcicloalquílico C₆-C₁₂, de manera especialmente preferente alquilcicloalquílico C₇-C₁₀, **arílico**, preferentemente arílico C₆-C₁₄, pudiendo tratarse en el caso de los diésteres en cada caso también de ésteres mixtos.

Ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados especialmente preferidos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, acrilato de 2-propilheptilo y (met)acrilato de laurilo. En particular se emplea acrilato de n-butilo.

Ésteres alcoxialquílicos de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados especialmente preferidos son (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo y (met)acrilato de metoxietilo. En particular se emplea acrilato de metoxietilo.

Como otros ésteres de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados se emplean asimismo por ejemplo (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de polipropilenglicol, N-(2-hidroxietil)acrilamidas, N-(2-hidroximetil)acrilamidas y (met)acrilato de uretano.

Ejemplos de **ésteres de ácido dicarboxílico α,β -insaturados** comprenden

- ésteres monoalquílicos de ácido maleico, preferentemente maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo y maleato de mono-n-butilo;
- ésteres monocicloalquílicos de ácido maleico, preferentemente maleato de monociclopentilo, maleato de monociclohexilo y maleato de monocicloheptilo;
- ésteres monoalquilcicloalquílicos de ácido maleico, preferentemente maleato de monometilciclopentilo y maleato de monoetilciclohexilo;
- ésteres monoarílicos de ácido maleico, preferentemente maleato de monofenilo;
- ésteres monobencílicos de ácido maleico, preferentemente maleato de monobencilo;
- ésteres monoalquílicos de ácido fumárico, preferentemente fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo y fumarato de mono-n-butilo;
- ésteres monocicloalquílicos de ácido fumárico, preferentemente fumarato de monociclopentilo, fumarato de monociclohexilo y fumarato de monocicloheptilo;
- ésteres monoalquilcicloalquílicos de ácido fumárico, preferentemente fumarato de monometilciclopentilo y fumarato de monoetilciclohexilo;
- ésteres monoarílicos de ácido fumárico, preferentemente fumarato de monofenilo;
- ésteres monobencílicos de ácido fumárico, preferentemente fumarato de monobencilo;
- ésteres monoalquílicos de ácido citracónico, preferentemente citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo y citraconato de mono-n-butilo;
- ésteres monocicloalquílicos de ácido citracónico, preferentemente citraconato de monociclopentilo, citraconato de monociclohexilo y citraconato de monocicloheptilo;
- ésteres monoalquilcicloalquílicos de ácido citracónico, preferentemente citraconato de monometilciclopentilo y citraconato de monoetilciclohexilo;
- ésteres monoarílicos de ácido citracónico, preferentemente citraconato de monofenilo;
- ésteres monobencílicos de ácido citracónico, preferentemente citraconato de monobencilo;
- ésteres monoalquílicos de ácido itacónico, preferentemente itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo y itaconato de mono-n-butilo;
- ésteres monocicloalquílicos de ácido itacónico, preferentemente itaconato de monociclopentilo, itaconato de monociclohexilo y itaconato de monocicloheptilo;
- ésteres monoalquilcicloalquílicos de ácido itacónico, preferentemente itaconato de monometilciclopentilo y itaconato de monoetilciclohexilo;
- ésteres monoarílicos de ácido itacónico, preferentemente itaconato de monofenilo;
- ésteres monobencílicos de ácido itacónico, preferentemente itaconato de monobencilo;
- ésteres monoalquílicos de ácido mesacónico, preferentemente éster monoetílico de ácido mesacónico;

Como **diésteres de ácido dicarboxílico α,β -insaturados** pueden emplearse los diésteres análogos a base de los grupos monoéster mencionados anteriormente, pudiendo tratarse en el caso de los grupos éster también de químicamente distintos.

Como monómeros copolimerizables adicionales se tienen en cuenta asimismo compuestos polimerizables por radicales, que contienen por molécula al menos dos dobles enlaces olefínicos. Ejemplos de compuestos

poliinsaturados son acrilatos, metacrilatos o itaconatos de polioles tales como por ejemplo diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, 1,4-diacrilato de butanodiol, 1,2-diacrilato de propanodiol, 1,3-dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de neopentilglicol, propandi(met)acrilato de trimetilol, di(met)acrilato de trimetiloetano, di- y -triacrilato de glicerol, di-, -tri- y tetraacrilato o - metacrilato de pentaeritritol, tetra, penta- y hexaacrilato o metacrilato o itaconato de dipentaeritritol, tetraacrilato de sorbitol, hexametacrilato de sorbitol, diacrilatos o dimetacrilatos de 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, de polietilenglicoles o de oligoésteres u oligouretanos con grupos hidroxilo terminales. Como monómeros poliinsaturados pueden usarse también acrilamidas tales como por ejemplo metilen-bisacrilamida, hexameten-1,6-bisacrilamida, dietilentriamin-tris-metacrilamida, bis(metacrilamido-propoxi)etano o acrilato de 2-acrilamido-etilo. Ejemplos de compuestos de vinilo y de alilo poliinsaturados son divinilbenceno, etilenglicoldivinil éter, ftalato de dialilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, isocianurato de trialilo o fosfato de trialilo.

En una forma de realización preferida, la composición vulcanizable de acuerdo con la invención contiene

- 15 (i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de a) acrilonitrilo, b) 1,3-butadieno, c) acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo y d) dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado contiene,
- 20 (ii) al menos una base de Lewis seleccionada del grupo que consiste en éteres corona, criptandos, y trifenilfosfina y/o una base de Brönstedt seleccionada del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, hidróxido de calcio, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, pirrolidina, pirazol, imidazol, urea, biuret, dimetilurea, N,N'-dimetilpropilenurea o ácido dodecibencilsulfónico de sodio como reticulante
- 25 estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

Relaciones cuantitativas de los monómeros:

30 Los porcentajes de los monómeros respectivos en los cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi que van a emplearse de acuerdo con la invención, opcionalmente total o parcialmente hidrogenados pueden oscilar en amplios intervalos:

35 El porcentaje de la suma de los dienos conjugados se encuentra habitualmente en el intervalo del 39,75 al 90 % en peso, preferentemente en el intervalo del 44 al 88 % en peso, de manera especialmente preferente del 45,75 al 87 y en particular del 47,5 al 85 % en peso con respecto al caucho de nitrilo total.

40 El porcentaje de la suma de los nitrilos α,β -insaturados se encuentra habitualmente en del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 55 % en peso, de manera especialmente preferente del 13 al 53 % en peso y en particular del 15 al 51 % en peso con respecto al caucho de nitrilo total.

45 El porcentaje de monómeros que contienen grupos epoxi asciende habitualmente a del 0,25 al 35 % en peso, preferentemente del 1 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente superior a del 2 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2,25 al 30 % en peso, en particular del 2,5 al 25 % en peso, en particular preferentemente del 2,75 al 22,5 % en peso, en particular de manera especialmente preferente del 3 al 20 % en peso y en particular de manera muy especialmente preferente del 4 al 19 % en peso y en particular en la mayoría de los casos preferentemente del 4,5 al 18 % en peso con respecto al caucho de nitrilo total.

50 Los porcentajes de todos los monómeros deberán sumar en cada caso el 100 % en peso.

La cantidad de monómero que contiene grupos epoxi en el caucho de nitrilo (i), la cantidad del reticulante (ii) y la relación de cantidades de grupos epoxi con respecto a reticulante (ii) se ajusta en función del grado de reticulación deseado. Mediante el ajuste de la relación de grupos epoxi con respecto a la cantidad del reticulante (ii) pueden ajustarse el alargamiento de rotura y la tensión de tracción de manera correspondiente a los requisitos respectivos.

60 Los monómeros copolimerizables adicionales opcionales pueden encontrarse en función del tipo en cantidades del 0 al 50 % en peso, con respecto al caucho de nitrilo total (i). En este caso se sustituyen porcentajes correspondientes del o de los dienos conjugados y/o del o de los nitrilos α,β -insaturados y/o del monómero que contiene grupos epoxi por los porcentajes de los monómeros adicionales, debiendo sumar los porcentajes de todos los monómeros de nuevo en cada caso el 100 % en peso.

65 La producción de cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenados de este tipo es suficientemente conocida por el experto en la materia. El caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi se produce habitualmente a través de una denominada polimerización en emulsión. Esta se lleva a cabo en presencia de emulsionantes, en los que se trata normalmente de sales solubles en agua de emulsionantes aniónicos

o también emulsionantes neutros. Asimismo se polimeriza con frecuencia en presencia de los denominados reguladores del peso molecular, en los que se trata por regla general de alquiltioles, que contienen 12-16 átomos de carbono, preferentemente de terc-dodecilmercaptanos (t-DDM). Tales alquiltioles o mezclas (isoméricas) de alquiltioles o bien se encuentran comercialmente disponibles o también pueden producirse según procedimientos que están suficientemente descritos en la bibliografía para el experto en la materia.

Para llevar a cabo la polimerización se dosifican todos los componentes o componentes individuales del sistema iniciador al comienzo de la polimerización y/o durante la polimerización. Se prefiere la adición por porciones de todos los componentes así como de los componentes individuales durante la polimerización. Mediante una adición secuencial puede controlarse la velocidad de reacción. Para conseguir una evolución uniforme de la polimerización, para el inicio de la polimerización se usa solo una parte del sistema iniciador y el resto se dosifica posteriormente durante la polimerización. Habitualmente la polimerización se inicia con del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 30-50 % en peso de la cantidad total de iniciador. También es posible la dosificación posterior de constituyentes individuales del sistema iniciador. Si se desea producir productos químicamente unitarios, entonces se dosifican los monómeros. En particular acrilonitrilo y butadieno se dosifican posteriormente cuando la composición se encuentra por encima de la relación azeotrópica de butadieno/acrilonitrilo. Preferentemente tiene lugar una dosificación posterior en el caso de los tipos de NBR con contenidos en acrilonitrilo del 10 al 34 % en peso así como en el caso de los tipos con del 40 al 50 % en peso de acrilonitrilo (W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963). El tiempo de polimerización se encuentra en el intervalo de 5 h a 15 h y depende, entre otras cosas, del contenido en acrilonitrilo de la mezcla de monómeros y de la temperatura de polimerización. Esta última se encuentra en el intervalo de 0 a 30 °C, preferentemente en el intervalo de 5 a 25 °C. Al alcanzarse conversiones en el intervalo del 50 al 90%, preferentemente en el intervalo del 60 al 85% se finaliza la polimerización normalmente mediante adición de un tapón común. La cantidad de agua usada durante la polimerización en emulsión se encuentra en el intervalo de 100 a 900 partes en peso, preferentemente en el intervalo de 120 a 500 partes en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo de 150 a 400 partes en peso de agua con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros. La polimerización puede llevarse a cabo o bien de manera discontinua o bien también de manera continua en una cascada de marmita agitadora. Para eliminar los monómeros sin reaccionar así como constituyentes volátiles se somete el látex detenido a una destilación de vapor de agua. En este sentido se emplean temperaturas en el intervalo de 70 °C a 150 °C, reduciéndose la presión a temperaturas <100 °C. Antes de la eliminación de los constituyentes volátiles puede tener lugar una estabilización posterior del látex con emulsionante. Para ello se usan convenientemente los emulsionantes mencionados anteriormente en cantidades del 0,1 al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2,0 % en peso con respecto a 100 partes en peso caucho de nitrilo.

En una forma de realización, la composición vulcanizable de acuerdo con la invención contiene

- (i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un monómero que contiene grupos epoxi y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado, ascendiendo el porcentaje del monómero que contiene grupos epoxi a más del 0,25 y hasta el 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1 al 30 % en peso, en particular del 1 al 25 % en peso, en particular preferentemente del 1 al 18 % en peso, con respecto al caucho de nitrilo total y
- (ii) de 0,01 a menos de 30 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 25 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 15 partes en peso en cada caso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), de al menos una base de Lewis y/o Brønsted, seleccionándose la(s) base(s) de Lewis del grupo que consiste en éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifetilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, bupiridina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina y dietil éter y la(s) base(s) de Brønsted se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono- o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio, como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso, preferentemente hasta una cantidad de como máximo 2,3 partes en peso, de manera especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 2,25 partes en peso, de manera muy especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 2 partes en peso, en particular preferentemente hasta una cantidad de como máximo 1 parte en peso, en particular de manera especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 0,5 partes en peso y en particular de manera muy especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 0,4 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi (i).

El caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi puede estar en esta forma de realización total o parcialmente hidrogenado. Preferentemente, el caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi en esta forma de realización presenta exclusivamente unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y al menos un monómero que contiene grupos epoxi.

Además se prefiere una composición vulcanizable de acuerdo con la invención que contiene

(i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, que contiene exclusivamente unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y al menos un monómero que contiene grupos epoxi, ascendiendo el porcentaje del monómero que contiene grupos epoxi del 1 al 30 % en peso con respecto al caucho de nitrilo total, y

(ii) de 0,05 a 25 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), al menos una base de Lewis y/o Brönstedt, seleccionándose la(s) base(s) de Lewis del grupo que consiste en éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifenilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, biperidina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina y dietil éter y la(s) base(s) de Brönstedt se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono- o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio, como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad de como máximo 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi (i).

En otra forma de realización, la composición vulcanizable de acuerdo con la invención contiene

(i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, que contiene unidades de repetición derivadas de a) acrilonitrilo, b) 1,3-butadieno, c) acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo y d) dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado, ascendiendo el porcentaje del acrilato de glicidilo y/o del metacrilato de glicidilo a más del 2 y hasta el 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2,25 al 30 % en peso, en particular del 2,5 al 25 % en peso, en particular preferentemente del 2,75 al 22,5 % en peso, en particular de manera especialmente preferente del 3 al 20 % en peso y en particular de manera muy especialmente preferente del 4 al 19 % en peso y en particular en la mayoría de los casos preferentemente del 4,5 al 18 % en peso con respecto al caucho de nitrilo total, y

(ii) más del 1 a menos de 30 partes en peso, preferentemente de 1,5 a 25 partes en peso, de manera especialmente preferente de 2 a 15 partes en peso en cada caso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), al menos de una base de Lewis seleccionada del grupo que consiste en éteres corona, criptandos, y trifenilfosfina y/o una base de Brönstedt seleccionada del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, hidróxido de calcio, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, pirrolidina, pirazol, imidazol, urea, biuret, dimetilurea, N,N'-dimetilpropilenurea o ácido dodecibencilsulfónico de sodio como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso, preferentemente hasta una cantidad de como máximo 2,3 partes en peso, de manera especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 2,25 partes en peso, de manera muy especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 2 partes en peso, en particular hasta una cantidad de menos de 1,5 partes en peso, en particular preferentemente hasta una cantidad de como máximo 1 parte en peso, en particular de manera especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 0,5 partes en peso y en particular de manera muy especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 0,4 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi (i).

El caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, también en esta forma de realización adicional puede estar total o parcialmente hidrogenado. Preferentemente, el caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi presenta exclusivamente unidades de repetición derivadas de a) acrilonitrilo, b) 1,3-butadieno y c) acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo.

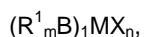
Metátesis e hidrogenación:

Es también posible que a la producción del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi (a) le siga una reacción de metátesis para la reducción del peso molecular del caucho de nitrilo o (b) una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior o (c) solo una hidrogenación. Estas reacciones de metátesis o hidrogenación son suficientemente conocidas por el experto en la materia y se describen en la bibliografía. La metátesis es conocida por ejemplo por el documento WO-A- 02/100941 así como el documento WO-A-02/100905 y puede emplearse para la reducción del peso molecular.

La hidrogenación puede llevarse a cabo con el uso de catalizadores de hidrogenación homogéneos o heterogéneos. Los catalizadores empleados habitualmente son a base de rodio, rutenio o titanio, pero también pueden emplearse platino, iridio, paladio, renio, rutenio, osmio, cobalto o cobre o bien como metal, o también preferentemente en forma de compuestos de metal (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).

Catalizadores y disolventes adecuados para una hidrogenación en fase homogénea se describen a continuación y son conocidos también por el documento DE-A-25 39 132 y el documento EP-A-0 471 250. La hidrogenación selectiva puede conseguirse por ejemplo en presencia de un catalizador que contiene rodio o rutenio. Puede emplearse por ejemplo un catalizador de fórmula general



en la que M es rutenio o rodio, R^1 son iguales o distintos y representan 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 especialmente preferente cloro o bromo, l es 2, 3 o 4, m es 2 o 3 y n es 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 3. Catalizadores preferidos son cloruro de tris(trifenilfosfina)-rodio(I), cloruro de tris(trifenilfosfina)-rodio(III) y cloruro de tris(dimetilsulfóxido)-rodio(III) así como hidruro de tetrakis(trifenilfosfina)-rodio de fórmula $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ y los compuestos correspondientes, en los que la trifenilfosfina se sustituyó total o parcialmente por triciclohexilfosfina. El catalizador puede usarse en pequeñas cantidades. Es adecuada una cantidad en el intervalo del 0,01-1 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,03-0,5 % en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,1-0,3 % en peso con respecto al peso del polímero.

Habitualmente es útil usar el catalizador junto con un cocatalizador que es un ligando de fórmula $R^1_m B$, teniendo R^1 , m y B los significados mencionados anteriormente para el catalizador. Preferentemente m es igual a 3, B igual a fósforo y los restos R^1 pueden ser iguales o distintos. Preferentemente se trata de cocatalizadores con restos triarilo, tricicloalquilo, triarilo, triaralquilo, diaril-monoalquilo, diaril-monocicloalquilo, dialquil-monoarilo, dialquilmonocicloalquilo, dicicloalquil-monoarilo o diciclalquil-monoarilo.

Ejemplos de cocatalizadores se encuentran por ejemplo en el documento US-A-4.631.315. Un cocatalizador preferido es trifenilfosfina. El cocatalizador se emplea preferentemente en cantidades en un intervalo del 0,3-5 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5-4 % en peso, con respecto al peso del caucho de nitrilo que va a hidrogenarse. Preferentemente, asimismo la relación en peso del catalizador que contiene rodio con respecto al cocatalizador se encuentra en el intervalo de 1:3 a 1:55, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1:5 a 1:45, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que va a hidrogenarse se emplean preferentemente de 0,1 a 33 partes en peso del cocatalizador, preferentemente de 0,5 a 20 y de manera muy especialmente preferente de 1 a 5 partes en peso, en particular más de 2 pero menos de 5 partes en peso de cocatalizador con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que va a hidrogenarse.

La realización práctica de la hidrogenación es conocida por el experto en la materia por el documento US-A-6.683.136. Esta tiene lugar habitualmente sometándose el caucho de nitrilo que va a hidrogenarse en un disolvente tal como tolueno o monoclorobenceno a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C y a una presión en el intervalo de 50 a 150 bar durante 2 a 10 h con hidrógeno.

Por hidrogenación se entiende en el contexto de esta invención una conversión de los dobles enlaces presentes en el caucho de nitrilo de partida en al menos el 50 %, preferentemente el 70-100%, de manera especialmente preferente el 80-100%. La determinación del grado de hidrogenación es bien conocida por el experto en la materia y puede tener lugar por ejemplo mediante espectroscopía Raman o IR (véase por ejemplo el documento EPA-0 897 933 para la determinación mediante espectroscopía Raman o el documento US-A-6.522.408 para la determinación a través de espectroscopía IR).

En el caso del uso de catalizadores heterogéneos se trata habitualmente de catalizadores soportados a base de paladio, que están soportados por ejemplo sobre carbón, ácido silícico, carbonato de calcio o sulfato de bario.

Se obtienen en este sentido cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi total o parcialmente hidrogenados. Estos presentan unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado.

Estos cauchos de nitrilo opcionalmente total o parcialmente hidrogenados que contienen grupos epoxi tienen habitualmente **viscosidades Mooney** (ML (1+4 a 100 °C)) en el intervalo de 10 a 160, preferentemente de 15 a 150 unidades Mooney, de manera especialmente preferente de 20 a 150 unidades Mooney y en particular de 25 a 145 unidades Mooney. La determinación de los valores de la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) tiene lugar por medio de un viscosímetro de disco de cizalladura según la norma DIN 53523/3 o ASTM D 1646 a 100 °C.

Los cauchos de nitrilo opcionalmente total o parcialmente hidrogenados que contienen grupos epoxi tienen normalmente asimismo una **polidispersidad** $PDI = M_w/M_n$, donde M_w representa el promedio en peso y M_n el promedio en número 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 vítreas de los cauchos de nitrilo opcionalmente total o parcialmente hidrogenados que contienen

grupos epoxi se encuentran en el intervalo de -80 °C a +20 °C, preferentemente en el intervalo de -70 °C a +10° y de manera especialmente preferente en el intervalo de -60 °C a 0 °C.

5 En una forma de realización de acuerdo con la invención preferida se trata de composiciones vulcanizables, que contienen (iii) adicionalmente al menos un material de relleno. En el caso de este material de relleno se trata exclusivamente de compuestos que no se han abarcado ya por los reticulantes de acuerdo con la invención (ii). Pueden emplearse por ejemplo negro de humo, ácido silícico, nanotubos de carbono, teflón (este último preferentemente en forma de polvo) o silicatos.

10 En otras formas de realización, las composiciones vulcanizables de acuerdo con la invención pueden contener también aún uno o varios aditivos habituales para el experto en la materia del caucho. También en este caso se trata exclusivamente de compuestos que no entran en la definición de los reticulantes de acuerdo con la invención (ii). Estos aditivos comprenden activadores de material de relleno, agentes antienviejimiento, agentes antirreversión, agentes fotoprotectores, agentes protectores contra el ozono, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, aceites minerales, espesantes, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, resinas, extensores, retardadores de la vulcanización, así como aditivos adicionales o distintos, que son conocidos en la industria del caucho (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 "Chemicals and Additives", páginas 366-417).

20 Como **activadores de material de relleno** se tienen en cuenta 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 u (octadecil)metildimetoxisilano. Otros activadores de material de relleno representan por
25 ejemplo sustancias tensioactivas tales como trietanolamina, trimetilolpropano, hexanotriol y polietilenglicoles con pesos moleculares de 74 a 10.000 g/mol. La cantidad de activadores de material de relleno asciende habitualmente a de 0 a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

30 Como **agentes antienviejimiento** pueden añadirse a las composiciones vulcanizables todos los conocidos por el experto en la materia, que se emplean habitualmente en cantidades de 0 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente hidrogenado.

35 Como **agentes de desmoldeo** se tienen en cuenta por ejemplo ácidos grasos y oleicos saturados o parcialmente insaturados y sus derivados (ésteres de ácido graso, sales de ácido graso, alcoholes grasos, amidas de ácido graso). Además pueden emplearse productos aplicables sobre la superficie del molde, tales como por ejemplo productos a base de compuestos de silicona de bajo peso molecular, productos a base de fluoropolímeros así como productos a base de resinas fenólicas. Los agentes de desmoldeo se emplean en cantidades de 0 a 10 partes en
40 peso, preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epóxido, opcionalmente hidrogenado.

También es posible el refuerzo con materiales de refuerzo (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®,
45 Aramid®), poliésteres y productos de fibra natural.

Es asimismo **objeto de la invención** el procedimiento para la producción de las composiciones vulcanizables mediante mezclado del componente (i), es decir al menos de un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, total o parcialmente hidrogenado, con el componente (ii), es decir al menos de un ácido de Lewis y/o Brönsted, seleccionándose la(s) base(s) de Lewis del grupo que consiste en éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifenilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, bipyridina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina y dietil éter y la(s) base(s) de Brönstedt se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono- o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio. Este proceso de mezclado puede tener lugar en todos los aparatos de mezclado habituales para el experto en la materia. Habitualmente, el reticulante (ii) se dosifica al
50 caucho de nitrilo (i). Siempre que se usen uno o varios materiales de relleno así como uno o varios aditivos de caucho adicionales, estos pueden añadirse también en cualquier orden. En el caso de esta producción de la mezcla vulcanizable, el caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, se emplea en forma sólida. A este respecto no están presentes disolventes.

65 Es además **objeto de la invención** un **procedimiento para la producción de vulcanizados** a base de un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, caracterizado por que la composición vulcanizable mencionada anteriormente se reticula con aumento de la temperatura. La reticulación

puede tener lugar a temperaturas en el intervalo de preferentemente 20 a 250 °C, de manera especialmente preferente de 50 a 230 °C. La duración de la reacción de reticulación se encuentra en el intervalo de un (1) minuto a varios días.

- 5 Son también **objeto de la invención** los vulcanizados que pueden obtenerse de este modo. Estos muestran valores muy buenos en el ensayo de deformación permanente por compresión a temperatura ambiente, 100 °C y 150 °C y además una alta tensión de tracción con buenos alargamientos de rotura.

Ejemplos:

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

15 La determinación de la **temperatura de transición vítrea**, así como sus puntos iniciales y finales tiene lugar por medio de calorimetría diferencial dinámica (en inglés.: *Differential Scanning Calorimetry* - DSC) según ASTM E 1356-03 o según DIN 11357-2.

20 La determinación de la **microestructura y del contenido en termonómero** de los polímeros individuales tuvo lugar por medio de RMN de 1H (aparato: Bruker DPX400 con Software XWIN-NMR 3.1, frecuencia de medición 400 MHz, disolvente CDCl₃).

25 La determinación de los valores para la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) tiene lugar en cada caso por medio de un viscosímetro de disco de cizalladura según DIN 53523/3 o ASTM D 1646 a 100 °C. La determinación de la **MSR (Mooney Stress Relaxation)** tiene lugar en cada caso por medio de un viscosímetro de disco de cizalladura según ISO 289-4:2003(E) a 100 °C.

30 La **evolución de la vulcanización** en el MDR y sus datos analíticos se midieron en un reómetro Monsanto MDR 2000 según ASTM D5289-95.

35 La **deformación permanente por compresión** ("DVR") (en inglés.: *Compression Set*) a la temperatura indicada se midió según DIN 53517.

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

40 Los **ensayos de tracción** para la determinación de la tensión en función de la deformación se llevaron a cabo según la norma DIN 53504 o ASTM D412-80. Las abreviaturas indicadas en las siguientes Tablas tienen los siguientes significados:

| | |
|--------------------|---|
| "TA" | temperatura ambiente (23 ± 2 °C) |
| "TS" | <i>Tensile strength</i> (en inglés), tensión de tracción, medida a TA |
| "EB" | <i>Elongation at break</i> (en inglés), alargamiento de rotura, medido a TA |
| "M50" | Módulo al 50% de alargamiento, medido a TA |
| "M100" | Módulo al 100% de alargamiento, medido a TA |
| "M300" | Módulo al 300% de alargamiento, medido a TA |
| "S mín" | es el momento de giro mínimo de la isoterma de reticulación |
| "S máx" | es el momento de giro máximo de la isoterma de reticulación |
| "Delta S" | es "S máx -S mín" |
| "t ₁₀ " | es el tiempo en el que se alcanza el 10 % de S máx |
| "t ₅₀ " | es el tiempo en el que se alcanza el 50% de S máx |
| "t ₉₀ " | es el tiempo en el que se alcanza el 90% de S máx |
| "t ₉₅ " | es el tiempo en el que se alcanza el 95% de S máx |
| "TS2" | significa el tiempo hasta que la viscosidad Mooney se ha aumentado en dos unidades en comparación con el punto de partida |

En los Ejemplos se emplearon las siguientes sustancias:

- 45 Los siguientes productos químicos se adquirieron como productos comerciales de las empresas indicadas en cada caso o proceden de las instalaciones de producción de las empresas indicadas.

Reticulante (ii):

| | |
|---------------------|---|
| Hidróxido de calcio | (producto comercial de Sigma Aldrich Chemie GmbH) |
| Lupragen® N 700 | 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 (producto comercial de BASF SE) |

| | |
|------------------------------|--|
| Ascorbato de Na | sal de sodio del ácido ascórbico (producto comercial de Sigma Aldrich Chemie GmbH) |
| Fosfato de sodio dibásico: | Na ₂ HPO ₄ * 12 H ₂ O (producto comercial de Sigma Aldrich Chemie GmbH) |
| Bromuro de tetrabutilamonio: | (producto comercial de Sigma Aldrich Chemie GmbH) |
| Texapon® K-12 | laurilsulfato de sodio (producto comercial de la empresa Cognis GmbH) |

Otras sustancias usadas en la polimerización o en la composición vulcanizable:

| | |
|---------------------|---|
| Corax® N550/30 | negro de humo (producto comercial de Evonik Degussa) |
| Diplast® TM 8-10/ST | melitato de trioctilo (producto comercial de Lonza SpA) |
| Luvomaxx® CDPA | p-dicumildifenilamina (producto comercial de Lehmann & Voss) |
| Mezcla Wingstay® | 29/Naugawhite: mezcla de 25 g de mezcla de Sorbilene (mezcla de éteres de sorbitano y éteres de sorbitano etoxilados) de la empresa Lamberti, 38 g de Naugawhite (2,2'-metilbis(6-nonil-p-cresol)) de la empresa Chemtura, 125 g de Wingstay® 29 (difenilamina estirenizada) de la empresa Eliokem y 63 g de agua |

"Solución de premezcla de Fe(II)SO₄" contiene 0,986 g de Fe(II)SO₄*7 H₂O y 2,0 g de Rongalit®C en 400 g de agua

| | |
|-------------------|---|
| Rongalit® C | sal de sodio de un derivado de ácido sulfinico (producto comercial de BASF SE) |
| t-DDM | dodecilmercaptano terciario; Lanxess Deutschland GmbH |
| Trigonox® NT 50 | hidroperóxido de p-mentano; (producto comercial de Akzo-Degussa) |
| Vulkanox® ZMB2/C5 | sal de zinc de 4- y 5-metil-2-mercaptobenzimidazol (producto comercial de LANXESS Deutschland GmbH) |

| | |
|-----------------|--|
| Vulkanox® HS/LG | 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidroquinolina, polimerizada (producto comercial de LANXESS Deutschland GmbH) |
|-----------------|--|

| | |
|------------------|--|
| Vulkanox® MB2/MG | 4- y 5-metil-2-mercaptobenzimidazoles (producto comercial de LANXESS Deutschland GmbH) |
|------------------|--|

5 **I Producción del caucho de nitrilo A**

La producción del caucho de nitrilo A empleado en las siguientes series de Ejemplos tuvo lugar con la formulación básica indicada en la Tabla 1, estando indicadas todas las sustancias empleadas en partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros. La Tabla 1 menciona también las condiciones de polimerización respectivas.

Tabla 1: Producción del caucho de nitrilo A

| Caucho de nitrilo | A |
|--|---------|
| Butadieno | 58,5 |
| Acrilonitrilo | 35,5 |
| Metacrilato de glicidilo (GMA) | 6 |
| Cantidad de agua total | 220 |
| Texapon® K-12 | 2,6 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,12 |
| pH | 7 |
| t-DDM | 0,54 |
| Trigonox® NT 50 | 0,02 |
| Solución de premezcla de Fe(II)SO ₄ | 0,026 |
| Dietilhidroxilamina | 0,2 |
| Wingstay® 29 / Naugawhite | 0,18 |
| Temperatura de polimerización [°C] | 8,0±0,5 |
| Conversión de polimerización [%] | 80 |
| Tiempo de polimerización [h] | 7 |

15 La producción del caucho de nitrilo tuvo lugar de manera discontinua en un autoclave de 5 l con agitador. En la preparación de autoclave se usaron 1,25 kg de la mezcla de monómeros y una cantidad de agua total de 2,1 kg así como EDTA en una cantidad equimolar con respecto al Fe-II. De esta cantidad de agua se dispusieron 1,9 kg con el emulsionante en el autoclave y se lavaron con una corriente de nitrógeno. Después se añadieron los monómeros

desestabilizados y la cantidad indicada en la Tabla 1 del regulador del peso molecular t-DDM y se cerró el reactor. Después de la termostatación del contenido del reactor se inició la polimerización mediante la adición de la solución de premezcla de Fe(II)SO₄ y de hidroperóxido de para-mentano (Trigonox® NT50).

- 5 La evolución de la polimerización se siguió mediante determinaciones gravimétricas de conversión. Al alcanzarse la conversión indicada en la Tabla 1 se detuvo la polimerización mediante adición de una solución acuosa de dietilhidroxilamina. Monómeros sin reaccionar y otros constituyentes volátiles se retiraron por medio de destilación de vapor de agua.
- 10 El caucho de NBR secado se caracterizó mediante la viscosidad Mooney, la MSR, el contenido en ACN y la temperatura de transición vítrea. El contenido del termonómero se determinó mediante análisis de RMN de ¹H. El caucho sólido obtenido tenía las propiedades según la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de los cauchos de nitrilo que contienen grupos epoxi A

| Caucho de nitrilo | A |
|--|-------|
| Contenido en ACN (%) | 32,2 |
| Viscosidad Mooney ML(1+4 a 100 °C) (Mu) | 31 |
| MSR (Mu/s) | 0,671 |
| Incorporación de termonómero (% en peso) | 4,7 |
| Temperatura de transición vítrea T _G (°C) | -25,1 |

15

II Producción de vulcanizados del caucho de nitrilo A (Ejemplos de acuerdo con la invención)

A partir del caucho de nitrilo A se produjeron tal como se describe a continuación los vulcanizados V1 a V8. Los constituyentes de las mezclas vulcanizadas son con respecto a 100 partes de caucho de nitrilo y están indicados en las Tablas 3, 7 y 11.

Las mezclas se produjeron en una mezcladora Banbury. Para ello se mezclaron en cada caso el caucho y todos los aditivos mencionados en la Tabla 3, 7 y 11 en total en 4 minutos a una temperatura máxima de hasta 120 °C. El caucho se dispuso para ello en la mezcladora, después de 1 minuto se agregaron todos los aditivos y después de 2 minutos más se llevó a cabo una etapa de inversión. Después de en total 4 minutos se descargó el caucho de la mezcladora. El compuesto se vulcanizó a una temperatura de 190 °C durante 30 min.

25

Tabla 3: Composición de las mezclas vulcanizables para vulcanizados V1 y V2 (Ejemplos de acuerdo con la invención con DBU)

| mezcla vulcanizable para | | V1 | V2 |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| Polymer A | | 100 | 100 |
| Corax N 550/30 | | 50 | 50 |
| Diplast® TM 8-10/ST | | 5 | 5 |
| Luvomaxx® CDPA | | 1 | 1 |
| Vulkanox® ZMB2/C5 | | 0,4 | 0,4 |
| Lupragen® N 700 | | 2 | 4 |
| Total | phr | 158,4 | 160,4 |
| Densidad | g/ccm | 1,138 | 1,137 |

30

Los vulcanizados obtenidos tenían las propiedades indicadas en las Tablas 4 a 6:

Tabla 4: Vulcanizados V1 y V2; evolución de la vulcanización en el MDR (190 °C/30 minutos)

| Vulcanizado | V1 | V2 |
|-----------------------|------|------|
| S máx (dNm) | 24,9 | 22,6 |
| t ₁₀ (min) | 0,8 | 0,6 |
| t ₉₅ (min) | 24,3 | 12,7 |

35 De manera correspondiente a los porcentajes de base de Lewis se encuentra el nivel de los momentos de giro máximos respectivos y la velocidad de la reticulación.

Tabla 5: Vulcanizados V1 y V2, propiedades

| vulcanizado | | V1 | V2 |
|-----------------------------|-----|------|-----|
| temperatura de reticulación | °C | 190 | |
| tiempo de reticulación | min | 30 | 30 |
| TS | MPa | 20,2 | 21 |
| EB | % | 254 | 239 |

ES 2 699 250 T3

| | | | | |
|---------------|----------------|--|-----|-----|
| M50 | MPa | | 2,7 | 2,4 |
| M100 | MPa | | 6,6 | 6,3 |
| M300 | MPa | | - | - |
| Dureza | Shore A | | 70 | 69 |

Los polímeros de acuerdo con la invención se caracterizan en sus vulcanizados por una alta tensión de tracción y altos valores de módulo al 100% de alargamiento.

5

Tabla 6: Vulcanizados V1 y V2, deformación permanente por compresión a 150 °C

| Vulcanizado | | | V1 | V2 |
|--|--|---|----|----|
| Temperatura y tiempo: 150 °C, 24 horas | | | | |
| DVR | | % | 43 | 30 |
| Temperatura y tiempo: 150 °C, 94 horas | | | | |
| DVR | | % | 58 | 54 |
| Temperatura y tiempo: 150 °C, 168 horas | | | | |
| DVR | | % | 66 | 67 |

Mediante la nueva estructura de reticulación con base de Lewis como catalizador pueden ajustarse con al mismo tiempo un buen alargamiento de rotura y momento de giro máximo en el vulcanizado sin problemas también deformaciones permanentes por compresión inusualmente buenas incluso a 150 °C durante un periodo de tiempo más largo.

10

Tabla 7: Composición de las mezclas vulcanizables para vulcanizados V5-V7 (Ejemplos de acuerdo con la invención con bases inorgánicas)

| mezcla vulcanizable para | | V5 | V6 | V7 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Polymer A | | 100 | 100 | 100 |
| Luvomaxx CDPA | | 1 | 1 | 1 |
| Vulkanox® ZMB2/C5 | | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Corax N 550/30 | | 50 | 50 | 50 |
| Diplast® TM 8-10/ST | | 5 | 5 | 5 |
| Hidróxido de calcio | | 4 | | |
| Fosfato de sodio dibásico | | | 4 | |
| Ascorbato de sodio | | | | 4 |
| Total | | | | |
| | phr | 160,4 | 160,4 | 160,4 |
| Densidad | g/ccm | 1,154 | 1,147 | 1,136 |

15 Las mezclas se produjeron en una mezcladora Banbury. Para ello se mezclaron el caucho y todos los aditivos mencionados en la Tabla 6 en total durante 4 minutos a una temperatura máxima de hasta 120 °C. El caucho se dispuso para ello en la mezcladora, después de 1 minuto se agregaron todos los aditivos y después de 2 minutos más se llevó a cabo una etapa de inversión. Después de en total 4 minutos se descargó el caucho de la mezcladora.

20 El compuesto se vulcanizó a una temperatura de 190 °C durante 30 min. Todas las reticulaciones se llevaron a cabo sin la adición de compuestos de metales pesados como catalizador o reticulantes adicionales. Los vulcanizados obtenidos tenían las propiedades indicadas en las Tablas 8 a 10:

Tabla 8: Vulcanizados V5-V7; evolución de la vulcanización en el MDR (190 °C/30 minutos)

| Vulcanizado | V5 | V6 | V7 |
|-----------------------------|------|------|------|
| S máx (dNm) | 8,0 | 10,5 | 10,6 |
| t₁₀ (min) | 2,5 | 2,8 | 3,0 |
| t₉₅ (min) | 29,3 | 29,2 | 29,2 |

25

Tabla 9: Vulcanizados V5-V7; propiedades

| Vulcanizado | | V5 | V6 | V7 |
|------------------------------------|---------|-----|------|------|
| Temperatura de reticulación | °C | 190 | | |
| Tiempo de reticulación | min | 30 | 30 | 30 |
| TS | MPa | 8,5 | 12,4 | 12,7 |
| EB | % | 468 | 401 | 390 |
| M50 | MPa | 1,4 | 1,8 | 1,9 |
| M100 | MPa | 2,3 | 3 | 3,1 |
| M300 | MPa | 6,2 | 9,8 | 10,1 |
| Dureza | Shore A | 63 | 64 | 65 |

Tabla 10: Vulcanizados V5-V7; deformación permanente por compresión a TA y 150 °C

| vulcanizado | | V5 | V6 | V7 |
|---|---|-----|-----|----|
| Temperatura y tiempo: TA, 24 horas | | | | |
| DVR | % | 44 | 28 | 24 |
| Temperatura y tiempo: 150 °C, 24 horas | | | | |
| DVR | % | 102 | 101 | 98 |

Las bases inorgánicas como catalizador muestran buenas deformaciones permanentes por compresión a temperatura ambiente, aunque no a 150 °C.

5

Tabla 11: Composición de la mezcla vulcanizable para vulcanizado V8 (no de acuerdo con la invención)

| mezcla vulcanizable para | | V8 |
|-----------------------------|--------------|-------|
| Polymer A | | 100 |
| Luvomaxx CDPA | | 1 |
| Vulkanox® ZMB2/C5 | | 0,4 |
| Corax N 550/30 | | 50 |
| Diplast® TM 8-10/ST | | 5 |
| Bromuro de tetrabutilamonio | | 4 |
| Total | phr | 160,4 |
| Densidad | g/ccm | 1,136 |

El vulcanizado obtenido tenía las propiedades indicadas en las Tablas 12 a 14:

10

Tabla 12: Vulcanizado V8, evolución de la vulcanización en el MDR (190 °C, 30 minutos)

| Vulcanizados | V8 |
|-----------------------|------|
| S máx(dNm) | 10,9 |
| t ₁₀ (min) | 0,4 |
| t ₉₅ (min) | 25,8 |

De manera correspondiente a los porcentajes de monómeros que contienen epóxido en los polímeros con respecto a la relación de la base de Lewis se encuentra el nivel del momento de giro. Todas las reticulaciones se llevaron a cabo sin la adición de compuestos de metal pesado como catalizador o compuestos adicionales. Con el uso de bromuro de tetrabutilamonio puede conseguirse un alto alargamiento de rotura y tensión de tracción.

15

Tabla 13: Vulcanizado V8, propiedades

| Mezcla | | V8 |
|-----------------------------|---------|------|
| Temperatura de reticulación | °C | 190 |
| Tiempo de reticulación | min | 30 |
| TS | MPa | 17,5 |
| EB | % | 482 |
| M50 | MPa | 1,3 |
| M100 | MPa | 2,3 |
| M300 | MPa | 10,7 |
| Dureza | Shore A | 58 |

Tabla 14: Vulcanizado V8; deformación permanente por compresión a TA y 150 °C

| Mezcla | | V8 |
|--|---|----|
| Temperatura y tiempo: TA; 24 horas | | |
| DVR | % | 14 |
| Temperatura y tiempo: 150 °C; 24 horas | | |
| DVR | % | 44 |
| Temperatura y tiempo: 150 °C; 96 horas | | |
| DVR | % | 74 |
| Temperatura y tiempo: 150 °C; 168 horas | | |
| DVR | % | 85 |

20

También con este catalizador pueden ajustarse deformaciones permanentes por compresión inusualmente buenas incluso a 150 °C durante mayor tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Composición vulcanizable que contiene

- 5 (i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado y
- 10 (ii) al menos una base de Lewis y/o de Brönstedt, seleccionándose la(s) base(s) de Lewis del grupo que consiste en éteres corona, en particular 12-corona-4, criptandos, en particular [2.2.2]-criptando, amoniaco, trifenilfosfina, cianuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio, biperidina, fenantrolina, tetrahidrofurano, ciclooctadieno, hidrazina y dietil éter y la(s) base(s) de Brönstedt se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos, carbonatos, aminas sustituidas o no sustituidas, heterociclos orgánicos que contienen nitrógeno, aromáticos o no aromáticos, sustituidos o no sustituidos, derivados de urea sustituidos o no sustituidos, guanidinas y sus derivados,
- 15 hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos inorgánicos u orgánicos, sus mono- o diésteres y compuestos organometálicos de los metales alcalinos litio, sodio y potasio, como reticulante,

20 estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

25 2. Composición vulcanizable según la reivindicación 1, **caracterizada por que** están contenidos otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) como máximo hasta una cantidad de 2,3 partes en peso, preferentemente como máximo hasta una cantidad de 2,25 partes en peso, de manera especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 2 partes en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 1,5 partes en peso, en particular como máximo hasta una cantidad de 1 parte en peso, en particular preferentemente como máximo hasta una cantidad de 0,5 partes en peso, en particular de manera especialmente preferente como máximo hasta una cantidad de 0,4 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que

30 contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, y la composición vulcanizable en particular de manera muy especialmente preferente no presenta en absoluto ningún otro reticulante aparte del/de los reticulante(s) (ii).

35 3. Composición vulcanizable según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** como base(s) de Lewis, siempre que a este respecto se trate en cada caso de donadores de pares de electrones,

- (a) se emplean metales de transición o semimetales, aluminio, galio, indio, estaño, talio o plomo en su forma elemental o
- 40 (b) compuestos de alquilo o de arilo, ésteres, sales, compuestos de complejo u óxidos de los metales alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o semimetales, de aluminio, galio, indio, estaño, talio, plomo, nitrógeno, oxígeno o fósforo.

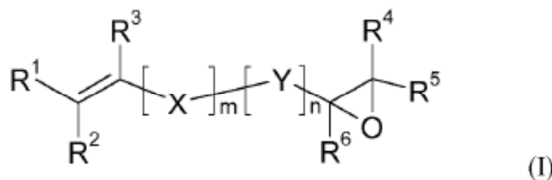
4. Composición vulcanizable según la reivindicación 1 que contiene

- 45 (i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado, y
- 50 (ii) al menos una base de Lewis seleccionada del grupo que consiste en éteres corona, criptandos, trifenilfosfina y biperidina y/o una base de Brönstedt seleccionada del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de litio, hidróxido de calcio, trietilamina, diisopropilamina, trietanolamina, piridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, tetrametilendiamina, pirrolidina, pirazol, piperidina, pirrol, imidazol, urea, biuret, dimetilurea, N,N'-dimetilpropileno urea y ácido dodecilsulfónico de sodio como reticulante, estando contenidos en la composición vulcanizable otros
- 55 reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

60 5. Composición vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** como caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, se emplea uno tal en el que los grupos epoxi se aplican mediante injerto posterior de compuestos que contienen grupos epoxi en el caucho de nitrilo o también uno tal que presenta unidades de repetición de al menos un nitrilo, al menos de un dieno conjugado, de al menos un monómero que contiene grupos epoxi y opcionalmente de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado.

65

6. Composición vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epóxido, total o parcialmente hidrogenado, presenta unidades de repetición de un monómero que contiene grupos epoxi de fórmula general (I)



en la que,

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 restos los mismos significados que R₁-R₆

Y representa unidades de repetición de uno o varios monómeros mono- o poliinsaturados, que comprenden dienos conjugados o no conjugados, alquinos y compuestos de vinilo, o representa un elemento estructural que se deriva de polímeros que comprenden poliéteres, en particular polialquilenglicol éteres y poli(óxidos de alquileo), polisiloxanos, polioles, policarbonatos, poliuretanos, poliisocianatos, polisacáridos, poliésteres y poliamidas,

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

R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o distintos y representan H, un resto alquilo lineal o ramificado, saturado, mono- o poliinsaturado, un resto carbocíclico o heterocíclico saturado, mono- o poliinsaturado, arilo, heteroarilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, alcoxilo, ariloxilo, heteroariloxilo, amino, amido, carbamoilo, alquiltio, ariltio, sulfanilo, tiocarboxilo, sulfino, sulfeno, sulfeno, ácidos sulfónicos, sulfamoilo, hidroximiino, alcoxicarbonilo, F, Cl, Br, I, hidroxilo, fosfonato, fosfinato, sililo, sililoxilo, nitrilo, boratos, selenatos, carbonilo, carboxilo, oxicarbonilo, oxisulfonilo, oxo, tioxo, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos o isocianuros.

7. Composición vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** el caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epóxido, total o parcialmente hidrogenado, contiene unidades de repetición de un monómero que contiene grupos epoxi 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, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptil), metacrilato de (6',7'-epoxiheptil), alilglicidil éter, alil-3,4-epoxiheptil éter, 6,7-epoxiheptilalil éter, vinilglicidil éter, vinil-3,4-epoxiheptil éter, 3,4-epoxiheptilvinil éter, 6,7-epoxiheptilvinil éter, o-vinilbencilglicidil éter, m-vinilbencilglicidil éter, p-vinilbencilglicidil éter y óxido de 3-vinilciclohexeno.

8. Composición vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene

(i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β-insaturado, al menos un monómero que contiene grupos epoxi seleccionado del grupo que consiste 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, acrilato de glicidilmetilo, metacrilato de glicidilmetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, metacrilato de (3',4'-epoxiheptil)-2-etilo, acrilato de (6',7'-epoxiheptil), metacrilato de (6',7'-epoxiheptil), alilglicidil éter, alil-3,4-epoxiheptil éter, 6,7-epoxiheptilalil éter, vinilglicidil éter, vinil-3,4-epoxiheptil éter, 3,4-epoxiheptilvinil éter, 6,7-epoxiheptilvinil éter, o- vinilbencilglicidil éter, m-vinilbencilglicidil éter, p-vinilbencilglicidil éter y óxido de 3-vinilciclohexeno, y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado, y

(ii) al menos una base de Lewis seleccionada del grupo que consiste en éteres corona, criptandos, trifenilfosfina y biperidina y/o al menos una base de Brønstedt seleccionada del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de litio, trietilamina, diisopropilamina, trietanolamina piridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, tetrametiletilendiamina, pirrolidina, pirazol, piperidina, pirrol, imidazol, urea, biuret, dimetilurea, N,N'-dimetilpropilenurea y ácido dodecibencilsulfónico de sodio como reticulante,

estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i) que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado.

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

- 5 (i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, que contiene unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un monómero que contiene grupos epoxi y dado el caso uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, aunque ningún polieno cíclico no conjugado, ascendiendo el porcentaje del monómero que contiene grupos epoxi a más del 0,25 y hasta el 35 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 25 % en peso, en particular del 1 al 18 % en peso, con respecto al caucho de nitrilo total y
- 10 (ii) de 0,01 a menos de 30 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 25 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 15 partes en peso en cada caso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), de al menos una base de Lewis y/o de Brönsted como reticulante,
- 15 estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad inferior a 2,5 partes en peso, preferentemente hasta una cantidad de como máximo 2,3 partes en peso, de manera especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 2,25 partes en peso, de manera muy especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 2 partes en peso, en particular preferentemente hasta una cantidad de como máximo 1 parte en peso, en particular de manera especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 0,5 partes en peso y en particular de manera muy especialmente preferente hasta una cantidad de como máximo 0,4 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi (i).
- 20 10. Composición vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene
- 25 (i) al menos un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, que contiene exclusivamente unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y al menos un monómero que contiene grupos epoxi, ascendiendo el porcentaje del monómero que contiene grupos epoxi a del 1 % en peso al 30 % en peso con respecto al caucho de nitrilo total, y
- 30 (ii) de 0,05 a 25 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo (i), al menos una base de Lewis y/o de Brönstedt como reticulante,
- estando contenidos en la composición vulcanizable otros reticulantes distintos de los mencionados en (ii) solo en una cantidad de como máximo 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi (i).
- 35 11. Procedimiento para la preparación de una composición vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 mediante mezclado del componente (i) con el componente (ii).
- 40 12. Procedimiento para la fabricación de vulcanizados a base de un caucho de nitrilo que contiene grupos epoxi, opcionalmente total o parcialmente hidrogenado, **caracterizado por que** la composición vulcanizable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 se reticula con aumento de la temperatura, preferentemente en el intervalo de 20 a 250 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 50 a 230 °C.
13. Vulcanizados que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 12.