

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 250**

51 Int. Cl.:

C08F 236/12 (2006.01)

C08C 1/14 (2006.01)

C08C 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2016 PCT/EP2016/057934**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16166063**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2016 E 16719248 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3283538**

54 Título: **Mezclas en forma de polvo con contenido en cauchos de nitrilo, de baja emisión**

30 Prioridad:

13.04.2015 EP 15290101

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

24.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAISER, ANDREAS;
BRANDAU, SVEN y
STÄBER, ROBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 744 250 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

Mezclas en forma de polvo con contenido en cauchos de nitrilo, de baja emisión

5 La presente invención se refiere a mezclas en forma de polvo de baja emisión que contienen al menos un caucho de nitrilo especial y uno o varios agentes de liberación, a su preparación, así como a su uso para la preparación de materiales compuestos que contienen adicionalmente al menos un material termoplástico y materiales basados en el mismo, en particular piezas componentes para aplicaciones de interiores.

10 Los cauchos de nitrilo en forma de polvo encuentran uso en múltiples aplicaciones. Se utilizan, p. ej., en la modificación de resinas fenólicas en la producción de piezas componentes, forros o discos de freno. Además, se emplean para la modificación de materiales termoplásticos, en particular para la modificación de poli(cloruro de vinilo) (PVC) debido a la excelente compatibilidad con este material sintético ampliamente difundido. PVCs elastificados de este tipo se utilizan, p. ej., para la producción de perfiles, revestimientos de cables o juntas. Diversas de estas piezas componentes se emplean en el sector del automóvil. De manera correspondiente se encuentran aplicaciones potenciales de estas piezas componentes también en el habitáculo de vehículos, particularmente en habitáculos de vehículos automóviles o, en la medida que no sea el sector del automóvil, p. ej., en interiores de edificios. En relación con ello, se le otorga una importancia creciente a la provisión de cauchos en forma de polvo con bajos valores de emisión, dado que en los últimos años se establecieron de manera reforzada nuevas normas y reglamentos para la reducción de emisiones. La reducción y la limitación de emisiones de piezas componentes de material sintético, así como de cauchos y, por consiguiente, también de materiales termoplásticos elastificados representa, por lo tanto, un requisito particular.

20 Básicamente, para la preparación de elastómeros en forma de polvo es imaginable una serie de cauchos, tales como NBR, EPDM o SBR. En particular, cuando, sin embargo, se desee una modificación de PVC, poliuretanos o poliamidas (p. ej., para el aumento de la resistencia al choque) son particularmente adecuados cauchos de nitrilo debido a la excelente compatibilidad. El empleo de polvos de caucho posibilita en este caso una mejor dosificación, así como la dispersión en materiales termoplásticos y, por consiguiente, un perfil de propiedades más homogéneo.

25 La Lista americana **Indor airPLUS** aconseja, en particular para aplicaciones de interiores, el uso de materiales de emisión bajos.

30 La norma **ISO 12219-1:2012** describe el transcurso del ensayo y la determinación de VOCs (siglas inglesas de compuestos orgánicos volátiles) en el habitáculo de automóviles. En esta norma ISO se describen tres ensayos diferentes, refiriéndose dos de ellos a la determinación de los VOCs volátiles en el habitáculo de automóviles y uno a la determinación de formaldehído.

35 Un ejemplo del uso de materiales poliméricos de baja emisión se encuentra en el documento **CN 102757597**, en donde se describe polipropileno (PP) particularmente poco oloroso, que es modificado con materiales elastoméricos. El material descrito se distingue por un escaso olor, así como por buenas propiedades mecánicas. El escaso olor se alcanza mediante la adición de un desodorante, es decir, un agente absorbente de olores. Particularmente adecuados han de ser estos materiales para el empleo en habitáculos de vehículos. No se menciona una forma particular de la elaboración o de la forma en la que se emplean los polímeros utilizados.

40 En la solicitud **CN 1730544** se describe la producción de una pieza componente utilizando una resina de ABS, que se distingue por un olor reducido. En este caso, junto al terpolímero se incorpora por mezcla en la composición una sustancia "eliminadora del olor". En el caso de la sustancia se trata de un polvo de metal alcalino-silicato de aluminio o bien de una combinación del mismo con gel de sílice. Las sustancias responsables del olor siguen estando presentes en el polímero y son unidas únicamente mediante los materiales absorbentes del olor. No se menciona una forma particular del tratamiento o de la forma en la que se emplean los polímeros utilizados.

45 En el documento **CN 102617940** se describe la preparación de una mezcla de diferentes elastómeros, entre otros NBR, con aditivos típicos. El caucho vulcanizado obtenido se distingue por buenas propiedades de aislamiento y debe ser adecuado para el uso en el sector del automóvil. No se proporciona indicación alguna de emisiones constituidas de una u otra forma.

50 El uso de mercaptanos como reguladores del peso molecular en la polimerización para la preparación de copolímeros o terpolímeros se describe en el documento **JP 50023713**. Estos terpolímeros contienen, entre otros, acrilonitrilo y butadieno como componentes monoméricos. Después de la realización de la polimerización, el látex es tratado con peróxido o ácido peroxiacético, y de esta forma se alcanza una reducción del olor del polímero. Lo desventajoso de este procedimiento es que el polímero contenido en el látex reacciona eventualmente con el peróxido o el ácido peroxiacético y se produce la formación de productos acompañantes indeseados o una reticulación previa.

En una solicitud de patente europea todavía no publicada de la solicitante se describe la provisión de cauchos de nitrilo con un muy buen comportamiento en la vulcanización y un comportamiento de emisión al mismo tiempo mejorado, disponiendo los correspondientes vulcanizados de excelentes propiedades. Estos cauchos de nitrilo se caracterizan por unidades repetitivas de al menos un monómero de nitrilo α,β -insaturado y al menos un monómero de dieno conjugado mediante un **cociente de emisión E** de acuerdo con la fórmula (I) menor que o igual a 0,25 mg/(kg*unidades Mooney),

$$E = \frac{[\text{componentes volátiles}]}{[\text{viscosidad de Mooney}]} \times \frac{[\text{contenido en nitrilo}]}{100} \quad (I)$$

en donde

- 10 [componentes volátiles] representa la concentración de componentes volátiles en mg/kg de caucho de nitrilo que se determina mediante un examen TDS-GC/MS según la recomendación VDA 278 (versión 09.2002) entre 28,4 min y 34,0 min,
- [viscosidad de Mooney] representa la viscosidad de Mooney ML 1+4 a 100°C determinada según la norma ASTM D 1646 del caucho de nitrilo, indicada en unidades Mooney, y
- 15 [contenido en nitrilo] representa el contenido indicado adimensional del nitrilo α,β -insaturado en el caucho de nitrilo que se determina en % en peso conforme a la norma DIN 53 625 según Kjeldahl.

Estos cauchos de nitrilo se pueden obtener cuando la polimerización en emulsión se lleva a cabo bajo la elección de reguladores del peso molecular especiales y, al mismo tiempo, la polimerización se realiza hasta una conversión de 60% o mayor. Se describen, además, mezclas vulcanizables a base del caucho de nitrilo de baja emisión y su idoneidad general para correas, revestimientos de rodillos, juntas, cubiertas, tapones, mangueras, revestimientos de suelos, esterillas o placas de estanqueidad, perfiles o membranas. Al que y en qué forma en el espacio resulten los cauchos de baja emisión y se empleen para la producción de las piezas moldeadas correspondientes no se otorga atención alguna. La forma de empleo típica para las aplicaciones allí mencionadas es la de la bala de caucho y las bolitas de caucho. No se comentan las propiedades de NBR en forma de polvo.

Por cauchos de nitrilo, abreviados también como "NBR", se entienden cauchos en los que se trata de copolímeros o terpolímeros a base de al menos un nitrilo α,β -insaturado, al menos un dieno conjugado y eventualmente uno o varios de otros monómeros copolimerizables. Cauchos de nitrilo de este tipo y procedimientos para la preparación de cauchos de nitrilo de este tipo son conocidos, véase, p. ej., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, págs. 255-261.

NBR se prepara típicamente mediante polimerización en emulsión, obteniéndose primeramente un látex de NBR. El sólido de NBR se aísla de este látex mediante coagulación, la mayoría de las veces bajo el empleo de sales o ácidos. Los cauchos sólidos obtenidos de esta manera pueden transformarse en elastómeros en forma de polvo mediante molienda. En el caso de un tratamiento alternativo, el polvo de NBR se obtiene directamente del látex mediante secado por pulverización. La polimerización en emulsión debe llevarse a cabo en este caso habitualmente bajo el empleo de reguladores del peso molecular, con el fin de obtener polímeros con buenas propiedades de tratamiento. Reguladores del peso molecular empleados a menudo se basan en mercaptanos. Para la regulación del peso molecular de cauchos en emulsión a base de monómeros, tales como estireno, butadieno, acrilonitrilo, ácido (met)acrílico, ácido fumárico, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, cloropreno y otros es en particular importante el uso de dodecilmercaptanos.

En el documento **US-A-2.434.536** se describe que cauchos sintéticos a base de diolefinas, tales como, p. ej., butadieno y eventualmente otros monómeros copolimerizables tales como, p. ej., estireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, fumarato de etilo o metilvinilcetona se preparan mediante polimerización en emulsión en presencia de mercaptanos alifáticos como reguladores del peso molecular. Se describe que estos mercaptanos presentan al menos 7 y preferiblemente 10 o más átomos de carbono. Preferiblemente, se emplean mercaptanos alifáticos con un peso molecular medio de 188 a 230, que presentan al menos 50% de dodecilmercaptano y la porción restante hasta el 100% en forma de mercaptanos con 10 a 16 átomos de carbono.

En los documentos **EP-A-0 692 496**, **EP-A-0 779 301** y **EP-A-0 779 300** se describen en cada caso cauchos de nitrilo a base de un nitrilo insaturado y un dieno conjugado, los cuales tienen en común que poseen 10-60% en peso de nitrilo insaturado y una viscosidad de Mooney en el intervalo de 15-150 o bien, conforme al documento EP-A-0 692 496, de 15-65, y todos presentan al menos 0,03 moles de un grupo alquil C_{12} - C_{16} -tio por cada 100 moles de unidades monoméricas, incluyendo este grupo alquiltio al menos tres átomos de C terciarios y un átomo de azufre que está directamente unido a al menos uno de los átomos de C terciarios. La preparación de los cauchos de nitrilo tiene lugar en cada caso en presencia de un alquil C_{12} - C_{16} -tiol estructurado de manera correspondiente como

regulador del peso molecular que actúa como “agente de transferencia de cadena” y, por consiguiente, está incorporado como grupo extremo en las cadenas poliméricas. De la enseñanza de esta patente no se pueden deducir medidas, mediante las cuales sea posible una influencia de los valores de VOC del caucho de nitrilo o polvo con contenido en caucho de nitrilo, así como del perfil de propiedades de materiales compuestos o piezas moldeadas basados en el mismo.

En **Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 13, págs. 611-612** se describe en general que el peso molecular de cauchos de nitrilo-butadieno puede ser regulado mediante el empleo de alquilmercaptanos, disulfuros y polisulfuros o disulfuros de xantogeno. Terc.-dodecilmercaptano, así como disulfuros de diisopropilxantogeno se mencionan como reguladores principalmente empleados. También en la práctica industrial se emplean a menudo dodecilmercaptanos terciarios (también abreviados como “TDM” o “TDDM”). Se conoce, por ejemplo, el TDM adquirible en el comercio de Chevron Philipps que, por norma general, se compone de una gran mezcla de los más diversos isómeros. Investigaciones propias dieron como resultado que cauchos de nitrilo, que se preparan bajo el empleo de dodecilmercaptanos terciarios, presentan en ensayos de VOC (llevados a cabo mediante exámenes de TDS-GC/MS según la recomendación VDA 278) una elevada proporción de compuestos de azufre y, además, impurezas sin contenido en azufre del TDM, que pueden conducir, en algunas aplicaciones prácticas, particularmente en interiores, a molestias debidas a malos olores perceptibles y desagradables.

Mientras que existe una amplia bibliografía sobre la influencia de las diferentes sales empleables para la coagulación de látex sobre las propiedades del caucho de nitrilo obtenido, no se encuentran indicaciones o investigaciones de ningún tipo respecto a la influencia de los reguladores del peso molecular sobre los valores de VOC de cauchos de nitrilo. Para aplicaciones especiales en interiores, p. ej., en el sector de la construcción o en el habitáculo de vehículos a base de cauchos de nitrilo se les otorga, sin embargo, a los valores de VOC una importancia considerable. Esto afecta tanto al uso de NBR como caucho sólido como al uso de NBR en forma de polvo.

En resumen, se puede establecer que hasta la fecha no se han dado a conocer medidas sobre la forma en que con el empleo de mercaptanos como reguladores del peso molecular se puedan obtener cauchos de nitrilo y mezclas en forma de polvo que contienen a estos con un contenido en VOC claramente reducido, que se puedan utilizar para la producción de piezas componentes de este tipo en interiores, para los que es ventajoso el empleo de mezclas en forma de polvo.

En general, han aumentado las reivindicaciones de la industria a cauchos con bajos valores de emisión, en particular para aplicaciones en interiores, tales como, p. ej., habitáculos de pasajeros de automóviles. En el caso de la producción de tipos de polvo basados en cauchos de nitrilo mediante molienda o secado por pulverización se puede alcanzar ya una reducción de los componentes volátiles, los cauchos de partida contienen todavía porciones relativamente elevadas de componentes volátiles. Estos son emitidos en el caso de la producción de los polvos al entorno de producción y, por consiguiente, aumentan la carga para el hombre y el medio ambiente en las cercanías de producción. Con el fin de minimizar esta carga, los componentes de la receta de polimerización deben elegirse de manera que con ello se posibilite ya una reducción de los valores de VOC.

Misión de la presente invención es proporcionar mezclas en forma de polvo con contenido en cauchos de nitrilo que sean adecuadas para la producción de piezas componentes, que puedan pasar a emplearse en interiores y que muestren emisiones claramente más bajas que el polvo de caucho de nitrilo hasta ahora conocido.

Objeto de la invención es, por consiguiente, una **mezcla en forma de polvo** que contiene
 (I) al menos un **caucho de nitrilo** que presenta unidades repetitivas de al menos un monómero de nitrilo α,β -insaturado y al menos un monómero de dieno conjugado y un **cociente de emisión E** de acuerdo con la fórmula (I) menor que o igual a 0,25 mg/(kg*unidades Mooney).,

$$E = \frac{[\text{componentes volátiles}]}{[\text{viscosidad de Mooney}]} \times \frac{[\text{contenido en nitrilo}]}{100} \quad (I)$$

en donde

- [componentes volátiles] representa la concentración de componentes volátiles en mg/kg de caucho de nitrilo que se determina mediante un examen TDS-GC/MS según la recomendación VDA 278 (versión 09.2002) entre 28,4 min y 34,0 min,
- [viscosidad de Mooney] representa la viscosidad de Mooney ML 1+4 a 100°C determinada según la norma ASTM D 1646 del caucho de nitrilo, indicada en unidades Mooney, y
- [contenido en nitrilo] representa el contenido indicado adimensional del nitrilo α,β -insaturado en el caucho de nitrilo que se determina en % en peso conforme a la norma DIN 53 625 según Kjeldahl.

y
 (2) uno o varios **agentes de liberación**,
 caracterizada porque la mezcla en forma de polvo a base de (1) y (2) presenta un diámetro medio de partícula D_a en el intervalo de 0,01 a 4 mm.

5 **Objeto de la invención** es, además, la **preparación** de las mezclas en forma de polvo de baja emisión de acuerdo con la invención, así como su **uso** para la preparación de materiales compuestos que contienen adicionalmente al menos un material termoplástico, estos materiales compuestos y piezas componentes basadas en los mismos.

Diámetro medio de partículas de las mezclas en forma de polvo

10 El **diámetro medio de partículas D_a** de la mezcla en forma de polvo se determina por granulometría, pesando 100 g de la mezcla en forma de polvo en un tamiz con el tamaño de malla de 2,0 mm, colocando debajo de este primer tamiz otros tamices con un tamaño de malla de 1,4; 1,0; 0,8; 0,6 y 0,3 mm, fijando los tamices compuestos sobre una máquina de tamizado por vibraciones (p. ej., AS 200 control ,g', razón social Retsch) y moviéndolos con una amplitud de 2,00 mm durante un espacio de tiempo de 30 min, pesando a continuación el contenido de cada uno de los tamices y calculando el diámetro medio de partículas D_a conforme a la fórmula

15
$$D_a = \Sigma(X_i D_i) / 100 \quad (1)$$

en donde

D_a significa el diámetro medio de partículas en mm
 X_i significa la proporción en % en peso de la masa retenida en el tamiz respectivo de la mezcla en forma de polvo en g
 20 D_i significa la anchura media de malla del tamiz respectivo n y n+1 en mm, que resulta de la siguiente fórmula (2)

$$D_i = (D_n + D_{(n+1)}) / 2 \quad (2)$$

en donde

25 D_n es el diámetro de malla del tamiz n en mm, y
 $D_{(n+1)}$ es el diámetro de malla del tamiz n+1 en mm.

30 El diámetro medio de partículas de las mezclas en forma de polvo de acuerdo con la invención puede ser influido dentro de los límites arriba mencionados de 0,01 a 4 mm en cierta medida por el tipo de la preparación, tal como se describe en lo que sigue:

35 En una forma de realización, las mezclas en forma de polvo presentan un diámetro medio de partículas D_a en el intervalo de 0,01 a 4 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 3 mm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,1 mm a 2 mm y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 0,2 mm a 1,5 mm. Estas mezclas en forma de polvo se pueden obtener, por ejemplo, cuando se empleen cauchos de nitrilo (1) que se pueden obtener mediante **molienda**.

40 En otra forma de realización, las mezclas en forma de polvo presentan un diámetro medio de partículas D_a en el intervalo de 0,01 a 2 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,04 mm a 1 mm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,06 a 0,75 mm y, en particular, preferiblemente en el intervalo de 0,08 mm a 0,12 mm. Estas mezclas en forma de polvo se pueden obtener, por ejemplo, cuando se empleen cauchos de nitrilo (1) que se pueden obtener mediante **secado por pulverización**.

Para las dos formas de realización, la realización se describe en lo que sigue en el marco de la preparación de las mezclas en forma de polvo.

Caucho de nitrilo:

45 El caucho de nitrilo contenido en las mezclas en forma de polvo de acuerdo con la invención posee un cociente de emisión E de acuerdo con la fórmula general (I) menor que o igual a 0,25 mg/(kg*unidades Mooney), preferiblemente menor que o igual a 0,22 mg/(kg*unidades Mooney) y de manera particularmente preferida menor que o igual a 0,20 mg/(kg*unidades Mooney).

50 En el caso de los componentes volátiles, cuya concentración se determina mediante el examen TDS/GC/MS según la recomendación VDA 278 (versión 09.2002) entre 28,4 min y 34,0 min, con el fin del cálculo del coeficiente de emisión, se trata típicamente de componentes volátiles del regulador del peso molecular empleado.

La determinación de la viscosidad Mooney del caucho de nitrilo (ML 1+4 a 100°C) conforme a la norma ASTM D 1646 tiene lugar típicamente bajo el empleo de cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención no calandrados.

5 Los cauchos de nitrilo a emplear de acuerdo con la invención presentan unidades repetitivas de al menos un nitrilo α,β -insaturado y al menos un dieno conjugado. Opcionalmente, pueden contener, además, unidades repetitivas de uno o varios de otros monómeros copolimerizables. Es esencial que se cumpla el cociente de emisión E de acuerdo con la fórmula general (I) menor que o igual a 0,25 mg/(kg Mu).

10 Las unidades repetitivas en el caucho de nitrilo que se basan en el al menos un **dieno conjugado**, proceden preferiblemente de dienos (C_4 - C_6) conjugados. Particularmente preferidos son 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno o mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son 1,3-butadieno e isopreno o mezclas de los mismos. Muy particularmente preferido es 1,3-butadieno.

Como **nitrilo α,β -insaturado** puede emplearse cualquier nitrilo α,β -insaturado conocido para la preparación de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención, se prefieren nitrilos (C_3 - C_6)- α,β -insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo o mezclas de los mismos. Particularmente preferido es acrilonitrilo.

15 En una forma de realización de la invención, la mezcla en forma de polvo contiene un caucho de nitrilo que contiene unidades repetitivas de acrilonitrilo y butadieno, de manera particularmente preferida con unidades repetitivas de exclusivamente acrilonitrilo y butadieno.

Como otros monómeros copolimerizables pueden emplearse, por ejemplo, **monómeros de vinilo aromáticos**, preferiblemente estireno, α -metilestireno y vinilpiridina, así como **dienos no conjugados**, tales como 4-cianociclohexeno y 4-vinilciclohexeno, o también **alquinos**, tales como 1- o 2-butino.

20 Además, como termonómeros copolimerizables pueden emplearse monómeros con contenido en grupos epoxi, preferiblemente acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

Alternativamente, como otros monómeros copolimerizables pueden emplearse **termonómeros copolimerizables, con contenido en grupos carboxi**, por ejemplo ácidos monocarboxílicos, α,β -insaturados, sus ésteres, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, sus monoésteres o diésteres o sus correspondientes anhídridos o amidas.

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

También se pueden emplear **ésteres de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados**, preferiblemente sus ésteres alquílicos y ésteres alcoxialquílicos. Se prefieren los ésteres alquílicos, en particular ésteres alquílicos C_1 - C_{18} de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados. Particularmente preferidos son ésteres alquílicos, en particular 30 ésteres alquílicos C_1 - C_{18} 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, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Se prefieren también ésteres alcoxialquílicos de los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, de manera particularmente preferida ésteres 35 alcoxialquílicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico, en particular ésteres alcoxialquílicos C_2 - C_{12} del ácido acrílico o del ácido metacrílico, de manera muy particularmente preferida acrilato de metoximetilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo y (met)acrilato de metoxietilo. También se pueden emplear mezclas de ésteres alquílicos, tales como, p. ej., los antes mencionados con ésteres alcoxialquílicos, p. ej., en forma de los antes mencionados. También se pueden emplear acrilatos de hidroxialquilo y metacrilato de hidroxialquilo, en los que el 40 número de átomos de C de los grupos hidroxialquilo asciende a 1-12, preferiblemente acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 3-hidroxipropilo; se pueden emplear también ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados con contenido en grupos amino, tales como acrilato de dimetilaminometilo y acrilato de dietilaminoetilo.

Como otros monómeros copolimerizables pueden emplearse, además, **ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados**, preferiblemente ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido 45 mesacónico.

Además, se pueden emplear **anhídridos de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados**, preferiblemente anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico, anhídrido del ácido citracónico y anhídrido del ácido mesacónico.

Se pueden emplear, además, **monoésteres o diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados**.

50 En el caso de estos **monoésteres o diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados** se puede tratar, p. ej., de monoésteres o diésteres de alquilo, preferiblemente alquilo C_1 - C_{10} , en particular de etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo o n-hexilo, de **alcoxialquilo**, preferiblemente alcoxialquilo C_2 - C_{12} , de manera

particularmente preferida alcoxialquilo C₃-C₈, de **hidroxialquilo**, preferiblemente hidroxialquilo C₁-C₁₂, de manera particularmente preferida hidroxialquilo C₂-C₈, de **cicloalquilo**, preferiblemente cicloalquilo C₅-C₁₂, de manera particularmente preferida cicloalquilo C₆-C₁₂, de **alquilcicloalquilo**, preferiblemente alquilcicloalquilo C₆-C₁₂, de manera particularmente preferida alquilcicloalquilo C₇-C₁₀, de **arilo**, preferiblemente arilo C₆-C₁₄, pudiendo tratarse en el caso de estos diésteres en cada caso también de ésteres mixtos.

5

Ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados particularmente 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.

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

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

15

Como **diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados** pueden emplearse los diésteres análogos basados en los grupos monoéster antes mencionados, en donde en el caso de los grupos ésteres se puede tratar también de grupos químicamente diferentes.

Como **otros monómeros copolimerizables** entran en consideración, además, compuestos polimerizables en los radicales que por molécula contienen al menos dos dobles enlaces olefínicos. Monómeros de este tipo conducen correspondientemente a una determinada reticulación previa del caucho de nitrilo. Ejemplos de compuestos varias veces insaturados son acrilatos, metacrilatos o itaconatos de polioles, tales como, p. ej. 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, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetiloletano, di- y tri-acrilato de glicerol, di-, tri- y tetra-acrilato o -metacrilato de pentaeritritol, tetra-, penta- y hexa-acrilato 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 en posición terminal. Como monómeros varias veces insaturados pueden utilizarse también acrilamidas, tales como, p. ej., metilen-bisacrilamida, hexametilen-1,6-bisacrilamida, dietilentiamina-tris-metacrilamida, bis(metacrilamido-propoxi)etano o acrilato de 2-acrilamido-etilo. Ejemplos de compuestos vinílicos y alílicos varias veces insaturados son divinilbenceno, etilenglicoldiviniléter, ftalato de dialilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, isocianurato de trialilo o fosfato de trialilo. En una forma de realización de la invención se emplean diacrilato de etilenglicol o di(met)acrilato de trimetilolpropano como monómero copolimerizable de este tipo, preferiblemente junto a acrilonitrilo y butadieno como otros monómeros. Aquí se ha acreditado emplear este monómero copolimerizable con una cantidad de hasta 10 % en peso, preferiblemente de hasta 7 % en peso, referido a la cantidad total de monómero.

20

25

30

35

Las proporciones de dieno conjugado y nitrilo α,β -insaturado en los cauchos de nitrilo a emplear pueden variar dentro de amplios límites. La proporción del o de la suma de los dienos conjugados se encuentra habitualmente en el intervalo de 20 a 95 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 45 a 90 % en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 50 a 85 % en peso, referido al polímero total. La proporción del o de la suma de los nitrilos α,β -insaturados se encuentra habitualmente en 5 a 80 % en peso, preferiblemente en 10 a 55 % en peso, de manera particularmente preferida en 15 a 50 % en peso, referida al polímero total. Las proporciones de las unidades repetitivas en dieno conjugado y nitrilo α,β -insaturado en los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención suman en cada caso hasta el 100 % en peso.

40

45

50

Los monómeros adicionales pueden presentarse en cantidades de 0 a 40 % en peso, preferiblemente de 0 a 30 % en peso, de manera particularmente preferida de 0 a 26 % en peso, referidas al polímero total. En este caso, correspondientes proporciones de las unidades repetitivas del o de los dienos conjugados y/o de las unidades repetitivas del o de los nitrilos α,β -insaturados son reemplazadas por las proporciones de estos monómeros adicionales, sumándose las proporciones de todas las unidades repetitivas de los monómeros, además, en cada caso hasta 100 % en peso.

La determinación del contenido en nitrilo tiene lugar a través del contenido en nitrógeno que se determina en los cauchos de nitrilo conforme a la norma DIN 53 625 según Kjeldahl.

Los cauchos de nitrilo presentan viscosidades de Mooney ML 1+4 a 100°C de 10 a 150 unidades Mooney (MU), preferiblemente de 20 a 100 MU. La viscosidad de Mooney ML 1+4 a 100°C se determina mediante un viscosímetro

de disco de corte según la norma DIN 53523/3 o bien la norma ASTM D 1646 a 100°C. Típicamente, esta medición tiene lugar bajo el empleo de muestras de caucho de nitrilo no calandrado.

Las temperaturas de transición vítrea de los cauchos de nitrilo se encuentran en el intervalo de -70°C a +10°C, preferiblemente en el intervalo de -60°C a 0°C.

- 5 Se prefieren cauchos de nitrilo que contengan unidades repetitivas de acrilonitrilo y 1,3-butadieno, de manera particular aquellos que presenten exclusivamente unidades repetitivas de acrilonitrilo y 1,3-butadieno.

Se prefieren, además, cauchos de nitrilo que presentan unidades repetitivas de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y uno o varios otros monómeros copolimerizables. Particularmente preferidos son cauchos de nitrilo que presentan unidades repetitivas de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y

- 10 - uno o varios ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o amidas y, en particular, unidades repetitivas de un éster alquílico de un ácido carboxílico α,β -insaturado, de manera muy particularmente preferida de (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 o (met)acrilato de laurilo,
- 15 o
- presentan uno o varios compuestos varias veces insaturados y, en particular, unidades repetitivas de diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, 1,4-diacetato de butanodiol, 1,2-diacrilato de propanodiol, 1,3-dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetiloletano, di- y tri-acrilato de glicerol, di-, tri- y tetra-acrilato o metacrilato de pentaeritritol, tetra-, penta- y hexa-acrilato o –metacrilato o –itaconato de dipentaeritritol, tetraacrilato de sorbitol, hexametacrilato de sorbitol, diacrilatos o dimetacrilatos de 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, de polietilenglicoles o de oligoésteres u oligouretanos con grupos hidroxilo en posición terminal, metilen-bisacrilamida, hexameten-1,6-bisacrilamida, dietilentriamina-tris-metacrilamida, bis(metacril-amidopropoxi)etano, acrilato de 2-acrilamido-etilo, divinilbenceno, etilenglicol-diviniléter, ftalato de dialilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, isocianurato de trialilo o fosfato de trialilo.
- 20
- 25

El caucho de nitrilo a emplear de acuerdo con la invención presenta, además, fragmentos incorporados del regulador del peso molecular empleado. En el caso de los componentes volátiles, cuya concentración se determina mediante el examen TDS-GC/MS según la recomendación VDA 278 (versión 09.2002) entre 28,4 min y 34,0 min con el fin del cálculo del coeficiente de emisión se trata de componentes volátiles del regulador del peso molecular empleado.

30

Agentes de liberación:

Las mezclas en forma de polvo contienen, junto al caucho de nitrilo arriba descrito, uno o varios **agentes de liberación**. Como agentes de liberación son adecuados cualesquiera materiales que garanticen la formación de grumos de los cauchos de nitrilo en forma de polvo a lo largo de todo el espacio de tiempo de almacenamiento deseado. Típicamente, los agentes de liberación están asimismo en forma de polvo.

35

Preferiblemente los agentes de liberación se eligen de ácidos silícicos, en particular aquellos con una superficie específica según BET mayor que 5 m²/g, que pueden estar también modificados químicamente, de manera particularmente preferida hidrofobizados, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicatos, de manera particularmente preferida, talco, mica, bentonita o montmorillonita, sales de ácidos grasos, de manera particularmente preferida sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos grasos con más de 10 átomos de carbono, de manera muy particularmente preferida sales de calcio o magnesio de ácidos grasos de este tipo, en particular estearato de calcio, estearato de magnesio y estearato de aluminio y zinc, fosfato de calcio, óxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de zinc, dióxido de titanio, polímeros con una elevada temperatura de transición vítrea, por ejemplo de más de 60 °C, de manera particularmente preferida poliésteres, poliolefinas, poli(cloruro de vinilo) y almidón, polímeros hidrofílicos, de manera particularmente preferida poli(alcohol vinílico), compuestos de poli(óxido de alquileo), en particular compuestos de poli(óxido de etileno), tales como polietilenglicoles o polietilenglicoléteres, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona y derivados de celulosa, polímeros fluorocarbonados, nanotubos de carbono y mezclas de los agentes de liberación mencionados. De manera particularmente preferida se emplean agentes de liberación elegidos del grupo de ácido silícico, carbonato de calcio, silicato, PVC y sales de ácidos grasos.

40

45

50

El uno o los varios agentes de liberación están contenidos en la mezcla en forma de polvo de acuerdo con la invención, en suma, en una cantidad en el intervalo de típicamente 0,25 a 45 % en peso, preferiblemente de 1 – 45 % en peso preferiblemente de 2 – 25 % en peso y de manera particularmente preferida de 4 – 15 % en peso, referido a la mezcla total.

En una forma de realización alternativa, el uno o los varios agentes de liberación en la mezcla en forma de polvo de acuerdo con la invención se emplean en suma en una cantidad en el intervalo de 5 a 10 % en peso, referido a la mezcla total.

Procedimiento para la preparación de las mezclas en forma de polvo de acuerdo con la invención:

- 5 La preparación de los cauchos de nitrilo a emplear tiene lugar mediante polimerización en emulsión. El procedimiento se lleva a cabo en presencia de terc.-nonilmercaptano como regulador del peso molecular. En este caso, se puede tratar, por ejemplo,
- a) de terc.-nonilmercaptano con una pureza de al menos 95 % en peso, preferiblemente de al menos 97 % en peso, o
- 10 b) de una mezcla que contiene al menos 50 % en peso pero menos de 95 % en peso de terc.-nonilmercaptano, así como uno o varios de otros nonilmercaptanos isoméricos y/o uno o varios de otros alquil C₁₀-C₁₆tioles.

El terc.-nonilmercaptano a) se puede adquirir en el comercio, p. ej., de Sigma Aldrich (CAS N° 25360-10-5) con una pureza de al menos 97 % en peso, o de Chevron Phillips, como producto Sulfol® 90 con una pureza de al menos 97 % en peso o de diversos fabricantes de productos químicos.

Mezclas b), que contienen al menos 50 % en peso, pero menos de 95 % en peso de terc.-nonilmercaptano, así como uno o varios de otros nonilmercaptanos isoméricos y/o uno o varios de otros alquil C₁₂-C₁₆tioles se pueden adquirir asimismo en el comercio, p. ej., como Mercaptane 175 de Atofina, con un contenido en terc.-nonilmercaptano de 65 % en peso y en dodecilmercaptano de 35 % en peso, o Sulfol® 100 de Chevron Phillips.

20 El regulador del peso molecular empleado se utiliza en el caso de la polimerización habitualmente en una cantidad de 0,05 a 3 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de la mezcla monomérica. Cantidades adecuadas las puede determinar el experto en la materia en sencillos ensayos manuales.

La dosificación del regulador del peso molecular o bien de la mezcla de reguladores del peso molecular tiene lugar exclusivamente al comienzo de la polimerización o al comienzo y adicionalmente en porciones en el transcurso de la polimerización. En el caso de procedimientos discontinuos, la cantidad total del regulador del peso molecular o bien de la mezcla de reguladores del peso molecular se añade típicamente al comienzo, en el caso de una realización continua se ha acreditado una adición incrementada. Habitualmente, el regulador del peso molecular o bien la mezcla de reguladores se añade entonces en al menos dos etapas, siendo posible la adición en dos, tres, o también más etapas. Es posible incluso una adición continua a lo largo de todo el tiempo de polimerización. De manera particularmente preferida, el regulador del peso molecular o bien de la mezcla de reguladores del peso molecular se añade en dos etapas. En el caso de una dosificación en dos etapas se ha acreditado añadir el regulador/ la mezcla de reguladores primero en una cantidad de 5 a 65 % en peso, preferiblemente de 10 a 60 % en peso, referida a la cantidad total de regulador/mezcla de reguladores, antes del comienzo de la polimerización y la cantidad restante de regulador/mezcla de reguladores en una dosificación subsiguiente con una conversión de 5 a 80%, preferiblemente de 10 a 55%, referida a la cantidad total empleada de monómeros. En el caso de una dosificación triple y múltiple se aconseja determinar mediante ensayos previos adecuados la cantidad más favorable del regulador del peso molecular y el instante más favorable de la adición.

El regulador del peso molecular se encuentra de nuevo, en virtud de su función, en cierta medida en forma de grupos extremos en el caucho de nitrilo, es decir, el caucho de nitrilo contiene grupos extremos de alquil C₉tio. En una forma de realización, el revestimiento de suelo textil de acuerdo con la invención contiene en la capa de soporte del dorso, por consiguiente, un vulcanizado basado en al menos un caucho de nitrilo (1), que contiene grupos extremos de alquil C₉tio y con un **cociente de emisión E** de acuerdo con la fórmula (I) menor que o igual a 0,25 mg/(kg*unidades Mooney), preferiblemente menor que o igual a 0,22 mg/(kg*unidades Mooney), y de manera particularmente preferida menor que o igual a 0,20 mg/(kg*unidades Mooney). En una variante especial de esta forma de realización, el vulcanizado se basa en al menos un caucho de nitrilo con unidades repetitivas exclusivamente de acrilonitrilo y butadieno.

Mezclas en forma de polvo basadas en cauchos de nitrilo, cuya polimerización no se realiza bajo el empleo del regulador del peso molecular especial y no hasta conversiones de al menos 60%, referidas a la suma de los monómeros empleados, muestran un comportamiento de emisión claramente peor. Piezas componentes a base de vulcanizados que se preparan bajo el empleo de las mezclas en forma de polvo de acuerdo con la invención ya no muestran, en el caso de las aplicaciones relevantes, molestias por el olor. Las mezclas basadas en estos cauchos de nitrilo especiales se distinguen al mismo tiempo por un excelente comportamiento de vulcanización.

Emulsionantes:

Como **emulsionantes** pueden emplearse sales hidrosolubles de emulsionantes aniónicos o también emulsionantes neutros. Preferiblemente, se emplean emulsionantes aniónicos.

5 Como emulsionantes aniónicos pueden emplearse ácidos resínicos modificados que se obtienen mediante dimerización, desproporcionamiento, hidrogenación y modificación de mezclas de ácidos resínicos, que contienen ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido levopimárico. Un ácido resínico modificado particularmente preferido es el ácido resínico desproporcionado (Ullmann's Encyclopedie of Industrial Chemistry, 6ª edición, tomo 31, págs. 345-355).

10 Como emulsionantes aniónicos pueden emplearse también ácidos grasos. Estos contienen 6 a 22 átomos de C por molécula. Pueden estar totalmente saturados o también pueden contener uno o varios dobles enlaces en la molécula. Ejemplos de ácidos grasos son ácido caprónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico. Los ácidos carboxílicos se basan habitualmente en aceites o grasas específicos para el origen, tales como, p. ej., aceite de ricino, semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de linaza, grasa de coco, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de soja, aceite de pescado y sebo de bovino, etc. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, tomo 13, págs. 75-108). Ácidos carboxílicos preferidos se derivan del ácido graso de coco y de sebo bovino y están parcial o totalmente hidrogenados.

Ácidos carboxílicos de este tipo a base de ácidos resínicos modificados o bien ácidos grasos se utilizan como sales de litio, sodio, potasio y amonio hidrosolubles. Se prefieren las sales de sodio y potasio.

20 Emulsionantes aniónicos son, además, sulfonatos, sulfatos y fosfatos que están unidos a un radical orgánico. Como radical orgánico entran en consideración compuestos aromáticos, alifáticos, aromáticos, alquilados, compuestos aromáticos condensados, así como compuestos aromáticos puenteados con metileno, pudiendo estar alquilados adicionalmente los compuestos aromáticos puenteados con metileno y condensados. La longitud de las cadenas de alquilo asciende a 6 a 25 átomos de C. La longitud de las cadenas de alquilo unidas a los compuestos aromáticos oscila entre 3 y 12 átomos de C.

25 Los sulfatos, sulfonatos y fosfatos se emplean en forma de sales de litio, sodio, potasio y amonio. Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio.

30 Ejemplos de sulfonatos, sulfatos y fosfatos de este tipo son laurilsulfato de Na, alquilsulfato de Na, alquilarilsulfonato de Na, sales Na de arilsulfonatos puenteados con metileno, sales Na de naftalensulfonatos alquilados, así como las sales Na de naftalensulfonatos puenteados con metileno, que también pueden estar oligomerizadas, oscilando el grado de oligomerización entre 2 y 10. Habitualmente, los ácidos naftalensulfónicos alquilados y los ácidos naftalensulfónicos puenteados con metileno (y eventualmente alquilados) se presentan en forma de mezclas de isómeros que pueden contener también más de 1 grupo ácido sulfónico (2 a 3 grupos ácido sulfónico) en la molécula. Particularmente preferidos son laurilsulfato de Na, mezclas de alquilsulfonato de Na con 12 a 18 átomos de C, alquilarilsulfonatos de Na, diisobutilen-naftalensulfonato de Na, mezclas de polinaftalensulfonato puenteadas con metileno, así como mezclas de arilsulfonato puenteadas con metileno.

40 Emulsionantes neutros se derivan de productos de adición del óxido de etileno y del óxido de propileno a compuestos con hidrógeno suficientemente ácido. A ellas pertenecen, por ejemplo, fenol, fenol alquilado y aminas alquiladas. Los grados de polimerización medios de los epóxidos oscilan entre 2 y 20. Ejemplos de emulsionantes neutros son nonilfenoles etoxilados con 8, 10 y 12 unidades de óxido de etileno. Los emulsionantes neutros se emplean habitualmente no solos, sino en combinación con emulsionantes aniónicos.

Se prefieren las sales de Na y K de ácido abiético desproporcionado y de ácido graso de sebo parcialmente hidrogenado, así como mezclas de los mismos, laurilsulfato de sodio, alquilsulfonatos de Na, alquibencenosulfonato de sodio, así como ácidos naftalensulfónicos alquilados y puenteados con metileno.

45 Los emulsionantes se emplean en una cantidad total de 0,2-15 partes en peso, preferiblemente de 0,5-12,5 partes en peso, de manera particularmente preferida de 1,0-10 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

50 La polimerización en emulsión se lleva a cabo utilizando los emulsionantes mencionados. En el caso de que tras la conclusión de la polimerización se obtengan látices que, en virtud de una determinada inestabilidad tiendan a una autocoagulación prematura, los emulsionantes mencionados pueden utilizarse también para la estabilización posterior de los látices. Esto puede ser necesario, en particular, antes de la separación de monómeros que no han reaccionado mediante tratamiento con vapor de agua, así como antes de un almacenamiento del látex.

Iniciadores de la polimerización:

Para el inicio de la polimerización en emulsión se emplean típicamente **iniciadores de la polimerización**, que se descomponen en radicales. A ellos pertenecen compuestos que contienen una unidad -O-O- (compuestos peroxo) o una unidad -N≡N- (compuesto azo).

5 A los compuestos peroxo pertenecen peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos, peroxodifosfatos, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácidos, anhídridos de perácidos y peróxidos con dos restos orgánicos. Sales adecuadas del ácido peroxodisulfúrico y del ácido peroxodifosfórico son las sales de sodio, potasio y amonio. Hidroperóxidos adecuados son, p. ej., p-butilhidroperóxido, cumolhidroperóxido y p-metanhidroperóxido. Peróxidos adecuados con dos restos orgánicos son peróxido de dibenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, etc. Compuestos azo adecuados son azobisisobutironitrilo azobisvaleronitrilo y azobisciclohexanonitrilo.

10 Peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácidos, peroxodisulfato y peroxodifosfato se emplean también en combinación con agentes reductores. acetato de Sistemas iniciadores que se componen de un agente oxidante y un agente reductor, se designan sistemas redox. En el caso de utilizar sistemas redox se utilizan a menudo adicionalmente sales de compuestos de metales de transición, tales como hierro, cobalto o níquel en combinación con formadores de complejos adecuados, tales como tetraacetato de etilendiamina sódico, nitrilotriacetato sódico, así como trifosfato sódico o difosfato de tetrapotasio.

Sistemas redox preferidos son, por ejemplo:

- 1) peroxodisulfato de potasio en combinación trietanolamina,
- 2) peroxodifosfato de amonio en combinación con metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$),
- 20 3) p-mentanhidroperóxido / formaldehidosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe-II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato sódico y trifosfato sódico;
- 4) hidroperóxido de cumol/formaldehidosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe-II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato sódico y difosfato de tetrapotasio;
- 25 5) pinanhidroperóxido/formaldehidosulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe-II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato sódico y trifosfato sódico.

La cantidad de agente oxidante asciende a 0,001 hasta 1 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de monómero. La cantidad molar de agente reductor se encuentra entre 50% y 500%, referida a la cantidad molar del agente oxidante empleado.

30 La cantidad molar de formadores de complejos se refiere a la cantidad de metal de transición empleado y es habitualmente equimolar con ésta.

Para la realización de la polimerización se añaden dosificadamente todos o componentes individuales del sistema iniciador al comienzo de la polimerización o durante la polimerización.

Se prefiere la adición en porciones de todos, así como de componentes individuales del sistema activador durante la polimerización. Mediante la adición secuencial se puede controlar la velocidad de la reacción.

35 El **tiempo de polimerización** se encuentra en el intervalo de 1 a 25 h, preferiblemente de 2 a 25 h y depende esencialmente del contenido en acrilonitrilo de la mezcla monomérica y de la temperatura de polimerización.

La **temperatura de polimerización** se encuentra en el intervalo de 0 a 30°C, preferiblemente de 5 a 25°C.

40 Es esencial para la obtención de los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención que la polimerización se lleve a cabo hasta una **conversión de al menos 60%, referida a la mezcla monomérica empleada**. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo hasta una conversión en el intervalo de 60 a 100%, de manera particularmente preferida de 62 a 100%, en particular de 65 a 100%. Al alcanzar esta conversión se detiene la polimerización.

45 Para ello, a la mezcla de reacción se añade un **obturador**. Son adecuados para ello, por ejemplo, ditiocarbamato de dimetilo, nitrito de Na, mezclas de ditiocarbamato de dimetilo y nitrito de Na, hidrazina e hidroxilamina, así como sales derivadas de las mismas, tales como sulfato de hidrazinio y sulfato de hidroxilamonio, dietilhidroxilamina, diisopropilhidroxilamina, sales hidrosolubles de la hidroquinona, ditionito de sodio, fenil- α -naftilamina y fenoles aromáticos, tales como terc.-butilpirocatecol, o fenotiazina.

La **cantidad de agua** utilizada en la polimerización en emulsión se encuentra en el intervalo de 100 a 900 partes en peso, preferiblemente en el intervalo de 120 a 500 partes en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 150 a 400 partes en peso de agua, referidas a 100 partes en peso de la mezcla monomérica.

50 Para la reducción de la viscosidad durante la polimerización, para el ajuste del pH, así como en calidad de tampón del pH pueden añadirse sales a la fase acuosa durante la polimerización en emulsión. Sales típicas son sales de

metales monovalentes en forma de hidróxido de potasio y sodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio, hidrógeno-carbonato de sodio, cloruro de sodio y cloruro de potasio. Se prefieren hidróxido de sodio y potasio, hidrógeno-carbonato de sodio y cloruro de potasio. Las cantidades de estos electrolitos se encuentran en el intervalo de 0 a 1 partes en peso, preferiblemente de 0 a 0,5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de la mezcla monomérica.

- 5 La polimerización puede llevarse a cabo de forma discontinua o también continua en una cascada de tanques agitados.

Para alcanzar un transcurso uniforme de la polimerización, para el inicio de la polimerización se utiliza solo una parte del sistema iniciador, y el resto se dosifica posteriormente durante la polimerización. La mayoría de las veces, la polimerización se inicia con 10-80 % en peso, preferiblemente 30-50 % en peso de la cantidad total de iniciador.
10 También es posible la dosificación posterior de componentes individuales del sistema iniciador.

Si se desea preparar productos químicamente unitarios, se aportan dosificadamente acrilonitrilo o bien butadieno cuando la composición tenga que estar fuera de la relación butadieno/acrilonitrilo azeotrópica. Se prefiere una dosificación posterior en el caso de tipos de NBR con contenidos en acrilonitrilo de 10 a 34 % en peso, así como en el caso de los tipos con 40 a 50 % en peso de acrilonitrilo (W. Hofmann, "Nitrilkautschuk", Berliner Union, Stuttgart, 1965, páginas 58-66). La dosificación posterior tiene lugar - tal como se indica, p. ej., en el documento DD 154 702 -
15 preferiblemente de forma controlada por computadora sobre la base de un programa de ordenador.

Para la separación de monómeros que no han reaccionado, el látex detenido puede ser sometido a una destilación con vapor de agua. En este caso, se emplean temperaturas en el intervalo de 70°C a 150°C, en donde a temperaturas < 100°C se reduce la presión. Antes de la destilación con vapor de agua puede tener lugar una
20 estabilización posterior del látex con emulsionante. Para ello se utilizan convenientemente los emulsionantes precedentemente mencionados en cantidades de 0,1 a 2,5 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 2,0 % en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

Preparación de las mezclas en forma de polvo con contenido en caucho de nitrilo de acuerdo con la invención:

25 La preparación de las mezclas en forma de polvo con contenido en caucho de nitrilo puede tener lugar por diferentes vías y comprende en cada caso que el caucho de nitrilo (1) especial, tal como se define precedentemente, sea puesto en contacto con el uno o los varios agentes de liberación (2). Típicamente, la preparación del componente de caucho de nitrilo (1) comprende un paso de molienda (vía 1) o bien un paso de secado por pulverización (vía 2), en el marco de las cuales tiene lugar en cada caso la puesta en contacto con el/los agentes de liberación.

Vía 1:

Tal como se describe precedentemente, los cauchos de nitrilo precipitan, después de la polimerización en emulsión y del tratamiento, en último lugar en forma de bolitas de caucho que a menudo son prensados para formar balas de caucho. Para la preparación de las mezclas en forma de polvo de acuerdo con la invención, las balas o las bolitas de
35 caucho se desmenuzan al tamaño de partícula deseado mediante tratamiento mecánico, a saber, una molienda y/o micronización, que puede tener lugar opcionalmente en varias etapas. Para impedir que se peguen las partículas elastoméricas, en el proceso de preparación se incorpora por dosificación al menos un agente de liberación. Las mezclas en forma de polvo a base de caucho de nitrilo y agente de liberación, obtenidas de esta manera, son estables al almacenamiento durante varios meses en sus propiedades del polímero y concernientes a su distribución del tamaño de partículas.

40 Coagulación del látex:

Antes o durante la coagulación del látex pueden añadirse al látex uno o varios **agentes protectores del envejecimiento**. Para ello se adecuan agentes protectores del envejecimiento fenólicos, amínicos y también de otro tipo.

Agentes protectores del envejecimiento fenólicos adecuados son fenoles alquilados, fenol estirenizado (CAS N° 61788-44-1), fenoles estéricamente impedidos, tales como 2,6-di-terc.-butilfenol, 2,6-di-terc.-butil-p-cresol (Vulkanox BHT, CAS N° 000128-37-0), 2,6-di-terc.-butil-4-etilfenol, 2,2'-metilen-bis(6-terc.-butil)-p-cresol (Vulkanox BKF, CAS-
45 N° 000119-47-1), poli(diciclopentadien-co-p-cresol), fenoles impedidos estéricamente con contenido en grupos éster, tales como (beta)-(4-hidroxi-3,5-di-terc.-butil-fenil)-propionato de n-octadecilo, fenoles impedidos estéricamente con contenido en tioéter, 2,2'-metilfenilbis-(4-metil-6-terc.-butilfenol) (BPH), 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol, así como tiobisfenoles impedidos estéricamente. En formas de realización adicionales, se añaden también dos o más
50 agentes protectores del envejecimiento, tales como, p. ej., una mezcla a base de β -(4-hidroxi-3,5-di-terc.-butil-fenil)propionato de n-octadecilo, poli(diciclopentadien-co-p-cresol) y 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol.

En el caso de que no importe una coloración del caucho, se emplean también **agentes protectores del envejecimiento aminicos**, p. ej., mezclas a base de diaril-*p*-fenilendiamina (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil- α -naftilamina (PAN), fenil- β -naftilamina (PBN), preferiblemente aquellas a base de fenilendiamina. Ejemplos de fenilendiaminas son *N*-isopropil-*N*-fenil-*p*-fenilendiamina, *N*-1,3-dimetilbutil-*N*-fenil-*p*-fenilendiamina (6PPD), *N*-1,4-dimetilpentil-*N*-fenil-*p*-fenilendiamina (7PPD), *N,N*-bis-1,4-(1,4-dimetilpentil)-*p*-fenilendiamina (77PD) etc.

A los **demás agentes protectores del envejecimiento** pertenecen fosfitos, tales como tris-(nonilfenil)fosfito, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizada, 2-mercaptobencimidazol (MBI), metil-2-mercaptobencimidazol (MMBI), zinc-metilmercaptobencimidazol (ZMMBI). Los otros agentes protectores del envejecimiento antes mencionados se emplean a menudo en combinación con agentes protectores del envejecimiento fenólicos. Los otros agentes protectores del envejecimiento TMQ, MBI y MMBI se utilizan, ante todo, para tipos de NBR que son vulcanizados por vía peroxídica.

Para la coagulación, el látex se ajusta a un valor del pH conocido por el experto en la materia, a saber mediante la adición de una base, preferiblemente amoníaco o hidróxido de sodio o potasio, o de un ácido, preferiblemente ácido sulfúrico o ácido acético.

En una forma de realización del procedimiento, la coagulación se lleva a cabo bajo el empleo de al menos una sal elegida del grupo consistente en sales de aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio. Como aniones de estas sales se emplean habitualmente aniones monovalentes o bivalentes. Se prefieren haluros de manera particularmente preferida, cloruro, nitrato, sulfato, hidrógeno-carbonato, carbonato, formiato y acetato.

Son adecuados, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, hidrógeno-carbonato de sodio, hidrógeno-carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sulfato de aluminio, sulfato de aluminio y potasio (alumbre de potasio), sulfato de aluminio y sodio (alumbre de sodio), acetato de sodio, acetato de calcio y formiato de calcio. En la medida en que para la coagulación del látex se utilice una sal de calcio hidrosoluble, se prefiere cloruro de calcio.

Las sales se añaden en una cantidad de 0,05 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 8 % en peso, de manera particularmente preferida de 1 a 5 % en peso, referido al contenido en sólidos de la dispersión de látex.

Junto a al menos una sal a base del grupo arriba definido, en el caso de la coagulación pueden emplearse también coadyuvantes de precipitación. Como coadyuvantes de precipitación entran en consideración, por ejemplo, polímeros hidrosolubles. Estos son no iónicos, aniónicos o catiónicos.

Ejemplos de coadyuvantes de la precipitación poliméricos no iónicos son celulosa modificada, tal como hidroxialquilcelulosa o metilcelulosa, así como aductos de óxido de etileno y óxido de propileno en compuestos con hidrógeno ácido. Ejemplos de compuestos con hidrógeno ácido son: ácido graso, azúcares, tales como sorbita, glicéridos de ácidos mono- y di-grasos, fenol, fenoles alquilados, condensados de (alquil)-fenol/formaldehído, etc. Los productos de adición de óxido de etileno y óxido de propileno a estos compuestos pueden estar constituidos estadísticamente y a modo de bloques. De estos productos se prefieren aquellos en los que la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura.

Ejemplos de coadyuvantes de la precipitación poliméricos aniónicos son los homopolímeros y copolímeros del ácido (met)acrílico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, etc. Se prefiere la sal de Na del ácido poliacrílico.

Coadyuvantes de la precipitación poliméricos catiónicos se basan habitualmente en poliaminas, así como en homopolímeros y copolímeros de la (met)acrilamida. Se prefieren polimetacrilamidas y poliaminas, en particular a base de epiclorhidrina y dimetilamina. Las cantidades de coadyuvantes de la precipitación poliméricos ascienden a 0,01 a 5 partes en peso, preferiblemente a 0,05 a 2,5 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

También es imaginable el empleo de otros coadyuvantes de la precipitación. Sin embargo, es posible sin problemas llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en ausencia de coadyuvantes de la precipitación adicionales.

El látex empleado para la coagulación posee convenientemente una concentración en sólidos en el intervalo de 1 - 40 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 5 - 35 % en peso y de manera particularmente preferida en el intervalo de 15 - 30 % en peso.

La coagulación del látex se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 10 a 110°C, preferiblemente de 20 a 100°C, de manera particularmente preferida de 50 a 98°C. La coagulación del látex puede tener lugar de forma continua o discontinua, preferiblemente se trabaja de forma continua.

En una forma de realización alternativa, el látex separado habitualmente de monómeros que no han reaccionado puede ser tratado también con ácidos en un intervalo de pH de ≤ 6 , preferiblemente ≤ 4 , de manera particularmente preferida 2, con lo cual precipita el polímero. Para la precipitación pueden utilizarse todos los ácidos minerales y orgánicos que permiten ajustar los intervalos de pH elegidos. Ácidos minerales se utilizan preferiblemente para el ajuste del pH. A continuación, el polímero es separado de la suspensión de una manera habitual para el experto en la materia. También esto puede tener lugar de forma continua o discontinua, preferiblemente se trabaja de forma continua.

Lavado y secado del caucho de nitrilo coagulado:

Después de la coagulación, el caucho de nitrilo se presenta habitualmente en forma de las denominadas bolitas de caucho. El lavado del NBR coagulado se designa, por lo tanto, también como lavado de bolitas de caucho. Para este lavado puede emplearse agua desionizada o agua no desionizada. El lavado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 15 a 90°C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C. La cantidad del agua de lavado asciende a 0,5 hasta 20 partes en peso, preferiblemente a 1 hasta 10 partes en peso y de manera particularmente preferida a 1 hasta 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho de nitrilo. Preferiblemente, las bolitas de caucho se someten a un lavado multietapa, en donde las bolitas de caucho son parcialmente deshidratadas entre las distintas etapas de lavado. Las humedades residuales de las bolitas entre las distintas etapas de lavado se encuentran en el intervalo de 5 a 50 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 7 a 25 % en peso. El número de etapas de lavado se encuentra habitualmente en 1 a 7, preferiblemente en 1 a 3. El lavado se lleva a cabo de forma discontinua o continua. Preferiblemente, se utiliza un procedimiento multietapa continuo, siendo preferido para la manipulación cuidadosa con agua un lavado en contracorriente. Después de finalizado el lavado, se ha acreditado deshidratar las bolitas de caucho de nitrilo. El secado del caucho de nitrilo previamente deshidratado tiene lugar en un secador, siendo adecuados, por ejemplo, secadores de lecho fluido o secadores de placa. Las temperaturas en el secado se encuentran en 80 a 150°C. Se prefiere un secado con un programa de temperaturas, en donde hacia el final del proceso de secado se reduce la temperatura.

Para el desmenuzamiento y la molienda se aconsejan sistemas de aparatos y mecanismos de molienda conocidos por el experto en la materia.

Vía 2:

En el segundo procedimiento posible se parte directamente del látex polimérico que resulta durante la polimerización en emulsión, del que se trata típicamente de una suspensión de partículas poliméricas sólidas estabilizada mediante emulsionantes en agua. A partir de este látex se obtiene directamente el elastómero en forma de polvo, en donde el agua procedente del látex se separa del polímero mediante un secado por pulverización, y el polímero precipita en este caso en forma de un polvo fino. El o los agentes de separación se incorporan por dosificación en este caso tal como se describe más adelante.

El secado por pulverización de los látices procedentes de la polimerización en emulsión tiene lugar, por lo general, en torres de pulverización habituales. En este caso, el látex calentado preferiblemente a 15 hasta 100°C se transporta a través de bombas a la torre de pulverización y se pulveriza a través de, por ejemplo, toberas que se encuentran en la parte superior de la torre, preferiblemente a presiones de 50 a 500 bares, preferiblemente de 100 a 300 bares. En una forma de realización, en la torre de pulverización reina una depresión en el intervalo de 100 a 500 mbar, preferiblemente de 150 a 400 mbar. Por ejemplo, se aporta en contracorriente aire caliente con una temperatura de entrada de preferiblemente 100 a 350 °C y el agua se evapora. El polvo desciende y el polvo seco se expulsa en el fondo de la torre. El o los agentes de liberación y, opcionalmente, otros aditivos tales como, por ejemplo, agentes protectores del envejecimiento, antioxidantes, abrillantadores ópticos, etc. se insuflan preferiblemente en forma de polvo seco asimismo en la parte superior de la torre. También pueden añadirse por mezcladura, en parte o por completo, al látex antes del secado por pulverización. Los látices aportados a la torre de pulverización presentan preferiblemente concentraciones de sólidos de 10 - 60 % en peso, de manera particularmente preferida de 20 - 50 % en peso y, en particular, 30 - 50 % en peso, referido al látex.

Mediante ambas vías puede obtenerse, en virtud del NBR de baja emisión especial, empleado en combinación con el agente de liberación una forma de polvo estable que presenta un contenido en VOC claramente reducido. Es importante que esta reducción del contenido en VOC se alcance ya durante la preparación de la mezcla, de modo que durante el tratamiento subsiguiente para formar materiales compuestos, tal como se describe más adelante, no se dé ya una exposición preocupante para la salud. Afortunadamente, la reducción del contenido en VOC se consigue, de acuerdo con la invención, sin que el polímero tenga que ser expuesto a una carga en el tiempo y térmica mayor, lo cual repercute o puede repercutir en los procedimientos del estado de la técnica, en parte negativamente sobre la estructura del polímero, sobre el comportamiento de envejecimiento, la elasticidad o la estabilidad de color de los productos.

Objeto de la invención son, además, materiales compuestos, que contienen

- (A) al menos una mezcla en forma de polvo de acuerdo con la invención que contiene al menos un caucho de nitrilo (1) especial definido como antecede y uno o varios agentes de separación (2) que presentan el diámetro de partículas D_a medio definido como antecede en el intervalo de 0,01 a 4 mm, y
 (B) uno o varios polímeros termoplásticos.

5 En una forma de realización preferida, el componente (B) se elige del grupo consistente en poli(cloruro de vinilo), poliuretanos, poliamidas, resinas epoxídicas, resinas fenólicas, polipropileno, polietileno, polietileno y acetato de vinilo y poliestireno.

En una forma de realización particularmente preferida, el componente (B) se elige del grupo consistente en poli(cloruro de vinilo), poliuretanos y poliamidas.

10 Se ha acreditado emplear los componentes (A) (caucho de nitrilo) y (B) (material termoplástico) en una relación ponderal de (1-99):(99-1), preferiblemente (10-60):(90-40).

Estos materiales compuestos se distinguen por una dispersión extraordinaria y homogénea de las mezclas en forma de polvo en el material termoplástico y conducen, por lo tanto, a las mejoras de propiedades deseadas, tales como, p. ej., una tenacidad al impacto destacada.

15 **Objeto de la invención** es, además, un **procedimiento para la preparación de los materiales compuestos precedentemente definidos**, mezclando entre sí los dos componentes (A) y (B).

La mezcladura de los componentes tiene lugar típicamente en el mezclador interno, sobre un rodillo o bien mediante una extrusora. Como mezcladores internos se utilizan habitualmente aquellos con la denominada geometría del rotor "entrelazada". En el instante del arranque, tiene lugar la carga del mezclador interno, del rodillo o de la extrusora con la mezcla en forma de polvo de acuerdo con la invención y/o el uno o los varios materiales termoplásticos. La mezcladura tiene lugar bajo el control de la temperatura, con la condición de que el material de mezcla permanezca durante un tiempo adecuado a una temperatura de este tipo que determine una fundición del componente (B) del material termoplástico. Habitualmente, se eligen temperaturas en el intervalo de 100 a 280°C. En la medida en que se tengan que añadir, además, otros aditivos, estos se añaden en momentos adecuados. Después de un espacio de tiempo de mezcladura adecuado adicional, se ventila el mezclador interno y se vacía obteniéndose el material compuesto. Todos los espacios de tiempo antes mencionados se mueven habitualmente en el intervalo de algunos minutos y pueden establecerse por el experto en la materia sin problemas en función de la mezcla a preparar. Si como grupo de mezcladura se utilizan rodillos, se puede proceder de una manera y en una secuencia análogas en el caso de la aportación por dosificación. Secuencias de adición convenientes alternativas son posibles y son deducidas por el experto en la materia mediante algunos pocos ensayos de mezcladura.

En formas de realización alternativas, puede ser conveniente añadir en la preparación de los materiales compuestos adicionalmente además otros componentes.

Para todas las realizaciones adicionales, "phr", sin que esto se mencione cada una de las veces, representa "partes por cien de caucho" y, por consiguiente, se refiere a 100 partes en peso de todos los cauchos que se emplean para la preparación del material compuesto. En la medida en que el material compuesto contenga como caucho exclusivamente como componente (1) caucho de nitrilo, los datos de phr se refieren para los demás componentes, por consiguiente, a 100 partes en peso del caucho de nitrilo.

Opcionalmente, en la preparación de los materiales compuestos se emplean uno o varios "reticulantes". En este caso entran en consideración, por ejemplo, reticulantes peroxídicos, tales como peróxido de bis(2,4-diclorobencil), peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(4-clorobenzoilo), 1,1-bis-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, perbenzoato de terc.-butilo, 2,2 bis(t-butilperoxi)buteno, peroxinonilvalerato de 4,4-diterc.-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano, peróxido de terc.-butilcumilo, 1,3-bis(t-butilperoxi isopropil)-benceno, peróxido de di-t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexina-3.

Puede ser ventajoso utilizar, junto a estos reticulantes peroxídicos, además otros aditivos, con ayuda de los cuales se pueda aumentar el rendimiento de reticulación: para ello son adecuados, por ejemplo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, tri(met)acrilato de trimetilopropano, trimelitato de trialilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de Zn, dimetacrilato de Zn, 1,2-polibutadieno o N,N'-m-fenilendimaleinimida.

En la medida en que se empleen, la cantidad total del o de los reticulantes se encuentra habitualmente en el intervalo de 0,05 a 20 phr, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 phr, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,2 a 8 phr y, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,2 a 5 phr.

Como reticulantes puede emplearse también azufre en forma soluble o insoluble elemental o donantes de azufre.

ES 2 744 250 T3

Si como reticulante se emplea azufre, entonces se emplea habitualmente en una cantidad de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,2 a 5 phr y de manera particularmente preferida de 0,2 a 3 phr.

5 Como donantes de azufre entran en consideración, por ejemplo, disulfuro de dimorfolilo (DTDM), 2-morfolino-ditiobenzotiazol (MBSS), disulfuro de caprolactama, tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT) y disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD). Si como reticulante (2) se emplea un donante de azufre, entonces la cantidad asciende habitualmente a 1 hasta 10 phr, preferiblemente a 1 hasta 6 phr y de manera particularmente preferida a 1 hasta 4 phr.

10 Puede ser conveniente emplear en la preparación del material compuesto, además, una o varias **cargas**: para ello entran en consideración, por ejemplo, negro de carbono, ácido silícico, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de hierro, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, silicatos de aluminio, tierra de diatomeas, talco, caolines, bentonitas, nanotubos de carbono, Teflon (éste último preferiblemente en forma de polvo) o silicatos.

La carga puede emplearse en una cantidad de 1 a 600 phr, preferiblemente de 10-500 phr, de manera particularmente preferida de 20-400 phr y, en particular, de 50-300 phr.

15 Es posible utilizar, adicionalmente al reticulante, además uno o varios aceleradores de la reticulación, con ayuda de los cuales se puede aumentar el rendimiento de reticulación. Básicamente, la reticulación puede tener lugar, sin embargo, también con uno o varios reticulantes solos. En la medida en que se empleen uno o varios aceleradores de la reticulación, entonces la cantidad se encuentra habitualmente en hasta 15 phr, preferiblemente en 0,05 - 13 phr, de manera particularmente preferida en 1 - 12 phr y, en particular, en 1 - 10 phr.

20 En la medida en que se empleen aceleradores de la reticulación en mezclas con, p. ej., parafinas u otras sustancias, el dato phr arriba mencionado se refiere a la sustancia activa respectiva.

Como aditivos de este tipo, con ayuda de los cuales se puede aumentar el rendimiento de reticulación, se adecuan, p. ej., ditiocarbamatos, tiurams, tiazoles, sulfenamidas, xantogenatos, derivados de guanidina, caprolactamas y derivados de tiourea.

25 Como ditiocarbamatos pueden emplearse, p. ej., dimetilditiocarbamato de amonio, dietilditiocarbamato de sodio (SDEC), dibutil-ditiocarbamato de sodio (SDBC), dimetilditiocarbamato de zinc (ZDMC), dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC), dibutilditiocarbamato de zinc (ZDBC), etilfenilditiocarbamato de zinc (ZEPC), dibencilditiocarbamato de zinc (ZBEC), pentametilditiocarbamato de zinc (Z5MC), dietilditiocarbamato de telurio, dibutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel y diisononilditiocarbamato de zinc.

30 Como tiurams pueden emplearse, p. ej., disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), disulfuro de dimetildifeniltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram y disulfuro tetraetiltiuram (TETD).

Como tiazoles pueden emplearse, p. ej., 2-mercaptobenzotiazol (MBT), disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), zinc-mercaptobenzotiazol (ZMBT) y cobre-2-mercaptobenzo-tiazol.

35 Como derivados de sulfenamida pueden emplearse, p. ej., N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS), N-terc.-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS), N,N'-díciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (DCBS), 2-morfolinotio-benzotiazol (MBS), N-oxidietilentiocarbamil-N-terc.-butilsulfenamida u oxidietilentiocarbamil-N-oxietilensulfenamida.

Como xantogenatos pueden emplearse, p. ej., dibutilxantogenato de sodio, dibutilxantogenato de zinc e isopropilo o dibutilxantogenato de zinc.

40 Como derivados de guanidina pueden emplearse, p. ej., difenilguanidina (DPG), di-o-tolilguanidina (DOTG) u o-tolilbiguanida (OTBG).

Como ditiofosfatos pueden emplearse, p. ej., dialquilditiofosfatos de zinc (longitud de la cadena de los radicales alquilo C₂ a C₁₆), dialquilditiofosfatos de cobre (longitud de la cadena de los radicales alquilo C₂ a C₁₆) o polisulfuro de ditiofosforilo.

45 Como caprolactama puede emplearse, por ejemplo, ditio-bis-caprolactama.

Como derivados de tiourea pueden emplearse, por ejemplo N,N'-difeniltiourea (DPTU), dietiltiourea (DETU) y etilentiourea (ETU).

Asimismo adecuados como aditivos son, por ejemplo, diisocianato de zinc y diamina, hexametilentetraamina, 1,3-bis(citraconimidometil)benceno, así como disulfanos cíclicos.

Los aceleradores de la reticulación mencionados pueden emplearse tanto individualmente como en mezclas. Preferiblemente, se emplean las siguientes sustancias para la reticulación de los cauchos de nitrilo: 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, dibencil ditiocarbamato de zinc, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, dialquilditiofosfato de zinc, disulfuro de dimorfolilo, dietilditiocarbamato de telurio, dibutilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de zinc, dimetilditiocarbamato de zinc y ditiobiscaprolactama.

En el caso de una reticulación con azufre, es también eventualmente conveniente utilizar conjuntamente, adicionalmente a los reticulantes y a los aceleradores de la reticulación precedentemente mencionados como componente (4), además otras sustancias inorgánicas u orgánicas, por ejemplo: óxido de zinc, carbonato de zinc, óxido de plomo, óxido de magnesio, ácidos grasos orgánicos, saturados o insaturados, tales como ácido estéarico y sus sales de zinc, polialcoholes, aminoalcoholes, tales como, por ejemplo, trietanolamina, así como aminas, tales como, por ejemplo, dibutilamina, dicitclohexilamina, ciclohexiletilamina y polieteraminas.

Junto a ello, también pueden emplearse retardantes de la vulcanización. A ellos pertenecen ciclohexiltioftalimida (CTP), N,N'-dinitrosopentametiltetramina (DNPT), anhídrido del ácido ftálico (PTA) y difenilnitrosamina. Se prefiere ciclohexiltioftalimida (CTP).

También es posible emplear en la preparación de los materiales compuestos de acuerdo con la invención **activadores de cargas**. Para ello entran preferiblemente en consideración silanos orgánicos, de manera particularmente preferida viniltrimetiloxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltriatoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriatoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletoxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltriatoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano u (octadecil)metildimetoxisilano. Otros activadores de cargas los representan, por ejemplo, sustancias tensioactivas tales como trietanolamina y etilenglicoles con pesos moleculares de 74 a 10 000 g/mol.

En la medida en que se empleen activadores de cargas, su cantidad asciende habitualmente hasta 10 phr, preferiblemente a 0,01 - 10 phr, de manera particularmente preferida a 0,25 - 10 phr y, en particular, a 0,5 hasta 7 phr.

También es posible emplear en la preparación de los materiales compuestos de acuerdo con la invención uno o varios **agentes protectores del envejecimiento**. En este caso pueden añadirse todos aquellos que ya han sido descritos en esta solicitud en relación con la coagulación de látex. Se emplean habitualmente en cantidades de hasta 5 phr, preferiblemente de 0,2 - 5 phr, de manera particularmente preferida de 0,25 - 4 phr y, en particular, de 0,5 - 3 phr.

También es posible emplear en la preparación de los materiales compuestos de acuerdo con la invención **agentes protectores del ozono**, preferiblemente ceras parafínicas, microceras, ditiocarbamato de níquel y dibutilo, fenilendiaminas, Vulkazon AFS/LG (CAS-Nº 006600-31-3) o Vulkazon-AFD (CAS-Nº 022428-48-4). En la medida en que se empleen, las cantidades ascienden habitualmente hasta 5 phr, preferiblemente a 0,2 - 5 phr, de manera particularmente preferida a 0,25 - 4 phr y, en particular, a 0,5 - 3 phr.

Además de ello, también es posible emplear en la preparación de los materiales compuestos de acuerdo con la invención uno o varios plastificantes, preferiblemente, p. ej., los siguientes: ésteres del ácido ftálico, tales como DOP o DINP, adipatos, tales como DOA, melitatos o trimelitatos, tales como TOTM, sebacatos, tales como DOS, mezclas de diéster-éteres, tales como Rhenosin® W759, tioéteres, tales como Vulkanol® OT, fosfatos, tales como Disflamol®, Mesamol® o plastificantes poliméricos, tales como Ultramol® y plastificantes de base biológica, tales como ESBO.

El/los plastificantes se emplean habitualmente en una cantidad de hasta 180 phr, preferiblemente de 0,5 a 150 phr, de manera particularmente preferida de 1 a 125 phr y, en particular, de 1 a 100 phr.

Objeto de la invención es, además, el uso de los materiales compuestos para la preparación de piezas componentes, preferiblemente para la aplicación en los habitáculos de automóviles y las piezas componentes a base de estos materiales compuestos.

EJEMPLOS:

1. Analítica

Contenido en acrilonitrilo:

El contenido en nitrógeno para la determinación del contenido en acrilonitrilo se determinó en los cauchos de nitrilo de acuerdo con la invención conforme a la norma DIN 53 626 según Kjeldahl.

Determinación según Mooney:

5 La determinación de la viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100°C) tuvo lugar de acuerdo con la norma ASTM D 1646 a 100°C.

Determinación del tamaño de partículas:

10 El **tamaño de partículas** de la mezcla en forma de polvo se determinó por granulometría. Para ello, 100 g de la mezcla en forma de polvo se pesaron en un tamiz del tamaño de malla de 2,0 mm. Por debajo de este tamiz, se colocaron otros tamices con los tamaños de malla de 1,4 mm, 1,0 mm, 0,8 mm, 0,6 mm y 0,3 mm. Los tamices compuestos se disponen en una máquina de tamizado por vibración (AS 200 control ,g', razón social Retsch) y se trataron con una amplitud de 2,00 mm durante un espacio de tiempo de 30 min. Después se pesaron los distintos tamices y el tamaño medio de partículas D_a se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$D_a = \Sigma(X_i D_i) / 100$$

en donde

15 D_a significa el diámetro medio de partículas en mm,
 X_i significa la proporción en % de la masa total de partículas retenida en el tamiz respectivo en g
 y
 D_i significa la anchura media de malla del tamiz respectivo n y n+1 en mm

20
$$D_i = (D_n + D_{(n+1)}) / 2$$

en donde

D_n es el diámetro de malla del tamiz n en mm, y
 $D_{(n+1)}$ es el diámetro de malla del tamiz n+1 en mm.

25 Los **componentes orgánicos volátiles** de los cauchos de nitrilo se cuantificaron conforme a **VDA 278** (Versión 2011) mediante una cromatografía de gases por termodesorción (TDS-GC/MS).

II. Preparación de polímeros de NBR A y B

Como base para la preparación de los Ejemplos de acuerdo con la invención y los Ejemplos comparativos se prepararon y utilizaron dos polímeros de NBR A y B tal como se indica en la **Tabla 1**.

30 **Tabla 1:** Preparación de los polímeros de NBR A y B (Datos cuantitativos en cada caso en peso referidas a 100 partes de monómero total (butadieno y acrilonitrilo))

Caucho de nitrilo	A	B
		Comparación
Butadieno (total)	64.15	64.15
Acrilonitrilo (total/incremento) ¹⁾	35.85/9	35.85/9
	phr	phr
Cantidad total de agua	200	200
Ácido oleico ²⁾	1.5	1.5
Ácido resínico ³⁾	0.6	0.6
AOS ⁴⁾	0.4	0.4
Sulfoles 120 / t-DDM ⁵⁾ (total/incremento)	---	0.31/0.13
Sulfoles 90 ⁶⁾ (total/incremento)	0.31/0.13	---
Trigonox NT 50 ⁷⁾	0,031	0,031
Premezcla FeSO ₄ ⁸⁾	0.027	0.027
Dietilhidroxilamina	0.14	0.14

Caucho de nitrilo	A	B
		Comparación
Vulkanox® BKF ⁹⁾	0.3	0.3
pH ¹⁰⁾	11,0±1,0	11,0±1,0
Temperatura de polimerización [°C]	10,0±0,5	10,0±0,5
Conversión de polimerización [%]	78	78

- 1) la adición del incremento tuvo lugar en el caso de una conversión de monómeros del 36%
- 2) ácido oleico: número CAS 67701-06-8
- 3) ácido resínico: número CAS 61790-51-0
- 4) AOS: α -olefina-sulfonato de sodio
- 5) Sulfoles 120: t-DDM (dodecilmercaptano terciario); Chevron Phillips Chemicals
- 6) Sulfoles 90: (nonilmercaptano terciario); Chevron Phillips Chemicals
- 7) hidroperóxido de p-mentano (Trigonox NT 50 de la razón social Akzo-Degussa)
- 8) que contiene el agente reductor Rongalit C (sal de sodio de un derivado de ácido sulfínico) así como la sal de Fe(II) en las cantidades arriba indicadas
- 9) 2-[(2-hidroxi-5-metil-3-terc.-butil-fenil)metil]-4-metil-6-terc.-butil-fenol; Lanxess Deutschland GmbH
- 10) medido al comienzo de la polimerización

La preparación de los cauchos de nitrilo A y B tuvo lugar de forma continua en una cascada de tanques agitados. Después de la introducción de los monómeros, del jabón AOS y del regulador del peso molecular (conforme a las cantidades indicadas en la Tabla 1, referidas a 100 partes de monómero total) se inició la reacción después de la regulación de la temperatura del interior del reactor mediante la adición de soluciones acuosas de sales de hierro(II), (en forma de soluciones de premezcla) y de hidroperóxido de para-mentano (Trigonox® NT50). La mezcla de reacción se bombeó a través de la cascada de tanques agitados, y al alcanzar la conversión deseada mediante la adición de una solución acuosa de dietilhidroxilamina, se detuvieron en el último reactor. Los monómeros que no habían reaccionado y los demás componentes volátiles se separaron en vacío mediante arrastre.

Antes de la coagulación, el látex de NBR se mezcló en cada caso con una dispersión al 50% de Vulkanox® BKF (0,3 % en masa de Vulkanox® BKF, referido a sólido de NBR). A continuación, se coaguló, se lavó y las bolitas de caucho obtenidas se secaron.

III. Preparación de mezclas en forma de polvo a base de NBR A o bien B y un agente de liberación (Ejemplos 1 y 2)

Las mezclas en forma de polvo a base de NBR y un agente de liberación se prepararon en base a los polímeros de NBR A y B, como sigue. La cantidad indicada de bolitas de caucho de NBR (en g) se mezcló íntimamente con la cantidad en cada caso indicada de agente de liberación carbonato de calcio (en g). Esta mezcla se añadió sucesivamente a un molino de ultracentrifugación ZM 200 (Retsch®), al que estaba conectado un ciclón. El molino estaba dotado de un tamiz anular con un tamaño de malla medio de 1 mm y se hizo funcionar con una velocidad de 18000 rpm. El polvo se separó de la cámara de molienda en el transcurso del proceso de molienda de forma continua mediante el ciclón y se recogió.

Tabla 2: Preparación de las mezclas en forma de polvo (Ejemplos 1 y 2)

Mezcla en forma de polvo	1	2 (Comparación)
	(g)	(g)
NBR A	90	
NBR B		90
Carbonato de calcio	10	10

IV. Preparación de mezclas en forma de polvo a base de NBR, un agente de liberación y un material termoplástico (Ejemplos 3 y 4 ("mezcla seca"))

Las denominadas mezclas secas se prepararon mediante mezclado de las cantidades indicadas en la Tabla 3 (en g) en un mezclador planetario. El mezclador se atemperó a 100°C. El PVC en forma de polvo se añadió al grupo de mezclado junto con el estabilizador Mark CZ 97** y al cabo de 5 minutos de tiempo de mezclado se añadieron

las mezclas de polvo de NBR. Después de un tiempo adicional de mezclado de 10 minutos, se retiran la mezcla seca del grupo de mezclado y se deja que el material se enfríe hasta la temperatura ambiente antes del tratamiento ulterior.

5 **Tabla 3:** Preparación de mezclas a base de NBR, un agente de liberación y un material termoplástico (Ejemplos 3 y 4)

Mezclas	3	4 (Comparación)
	(g)	(g)
Mezcla en forma de polvo del Ejemplo 1	100	
Mezcla en forma de polvo del Ejemplo 2		100
Vinnolit S 4170*	300	300
Mark® CZ 97**	9	9

*poli(cloruro de vinilo, en forma de polvo, de Vinnolit GmbH & Co. KG.

** estabilizador de calcio/zinc de Galata Chemicals

10 **V. Mezclas extrudidas a base de NBR, un agente de liberación y un material termoplástico (“material compuesto”) (Ejemplos 5 y 6)**

La preparación de los materiales compuestos tuvo lugar mediante una extrusora de laboratorio “Plasti-Corder Lab Station” de la razón social Brabender®. La extrusora de un solo tornillo sinfín disponía de cuatro zonas de caldeo diferentes. Las temperaturas de las distintas zonas se ajustaron comenzando desde la aportación de la muestra a 155°C, 160°C, 165°C y 170°C. El tornillo sinfín se hizo funcionar con una velocidad de 100 rpm. Como herramienta servía una tobera en forma de ranura con una anchura de 2,5 mm. Los Ejemplos 3 y 4 en forma de polvo (“mezclas secas”) se aportaron a la extrusora. Después de una aportación durante aprox. 30 s, se obtuvo un producto extrudido homogéneo (“material compuesto”).

15 **VI. Resumen de la analítica para todos los Ejemplos**

En la siguiente **Tabla 4** se recogen los resultados analíticos de las muestras de NBR A y B de partida, así como la mezcla en forma de polvo con el agente de liberación, la mezcla con PVC como material termoplástico y de los correspondientes materiales compuestos.

Se puede reconocer claramente que el Ejemplo de acuerdo con la invención basado en un NBR con un coeficiente de emisión de 0,041 mg/(kg*unidades Mooney) que, por consiguiente, se encuentra por debajo de 0,25 mg/(kg*unidades Mooney), conduce de manera correspondiente también a materiales compuestos que representan materiales de baja emisión y, por consiguiente, se pueden utilizar para aplicaciones de interiores críticos sin problemas ni limitaciones.

20 **Tabla 4:** Analítica de los cauchos de nitrilo A y B, así como de los Ejemplos 1-6 (“n. d.” representa no determinado)

Caucho de nitrilo/ Mezcla en forma de polvo/Mezcla/ Material compuesto	A	B Compa- ración	1	2 Compa- ración	3	4 Compa- ración	5	6 Compa- ración
Contenido en ACN (%)	32,3	33,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C) (MU)	55	48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tamaño medio de partículas D_a (mm)	n.d.	n.d.	0,62	0,62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
VOC totales (mg/kg) ¹	88	129	57	109	45	43	15	12
Coeficiente de emisión ² E (mg/kg)	0,041	0,412	0,039	0,333	0,015	0,066	0,003	0,012

30 ¹ Los VOC totales se determinaron según VDA 278.

ES 2 744 250 T3

$$E = \frac{[\text{componentes volátiles}]}{[\text{viscosidad de Mooney}]} \times \frac{[\text{contenido en nitrilo}]}{100} \quad (I)$$

2

en donde

[componentes volátiles] representa la concentración de componentes volátiles en mg/kg de caucho de nitrilo que se determina mediante un examen TDS-GC/MS según la recomendación VDA 278 (versión 09.2002) entre 28,4 min y 34,0 min,

5

[viscosidad de Mooney] representa la viscosidad de Mooney ML 1+4 a 100°C determinada según la norma ASTM D 1646 del caucho de nitrilo, indicada en unidades Mooney, y

[contenido en nitrilo] representa el contenido indicado adimensional del nitrilo α,β -insaturado en el caucho de nitrilo que se determina en % en peso conforme a la norma DIN 53 625 según Kjeldahl.

10

REIVINDICACIONES

1. **Mezcla en forma de polvo** que contiene

(1) al menos un **caucho de nitrilo** que presenta unidades repetitivas de al menos un monómero de nitrilo α,β -insaturado y al menos un monómero de dieno conjugado y un **cociente de emisión E** de acuerdo con la fórmula (I) menor que o igual a 0,25 mg/(kg*unidades Mooney).,

$$E = \frac{[\text{componentes volátiles}]}{[\text{viscosidad de Mooney}]} \times \frac{[\text{contenido en nitrilo}]}{100} \quad (I)$$

en donde

[componentes volátiles] representa la concentración de componentes volátiles en mg/kg de caucho de nitrilo que se determina mediante un examen TDS-GC/MS según la recomendación VDA 278 (versión 09.2002) entre 28,4 min y 34,0 min,
 [viscosidad de Mooney] representa la viscosidad de Mooney ML 1+4 a 100°C determinada según la norma ASTM D 1646 del caucho de nitrilo, indicada en unidades Mooney, y
 [contenido en nitrilo] representa el contenido indicado adimensional del nitrilo α,β -insaturado en el caucho de nitrilo que se determina en % en peso conforme a la norma DIN 53 625 según Kjeldahl.

y

(2) uno o varios **agentes de liberación**,

caracterizada porque la mezcla en forma de polvo presenta un diámetro medio de partícula D_a en el intervalo de 0,01 a 4 mm.

2. **Mezcla en forma de polvo** según la reivindicación 1, caracterizada por que la mezcla en forma de polvo presenta un diámetro medio de partícula D_a en el intervalo de 0,05 a 3 mm.

3. **Mezcla en forma de polvo** según la reivindicación 1, caracterizada por que la mezcla en forma de polvo presenta un diámetro medio de partícula D_a en el intervalo de 0,01 a 2 mm.

4. **Mezcla en forma de polvo** según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el caucho de nitrilo (1) contenido en la mezcla en forma de polvo posee un cociente de emisión E de acuerdo con la fórmula general (I) menor que o igual a 0,22 mg/(kg*unidades Mooney).

5. **Mezcla en forma de polvo** según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el componente caucho de nitrilo (1) contiene unidades repetitivas de acrilonitrilo y 1,3-butadieno o unidades repetitivas de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y uno o varios monómeros copolimerizables adicionales.

6. **Mezcla en forma de polvo** según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el o los agentes de liberación se eligen del grupo consistente en ácidos silícicos, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicatos, sales de ácidos grasos, fosfato de calcio, óxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de zinc, dióxido de titanio, polímeros con una elevada temperatura de transición vítrea de más de 60 °C, polímeros hidrofílicos, polímeros fluorocarbonados, nanotubos de carbono y mezclas de los agentes de liberación mencionados.

7. **Mezcla en forma de polvo** según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el o los agentes de liberación se eligen del grupo consistente en ácido silícico, carbonato de calcio, silicato, PVC y sales de ácidos grasos.

8. **Mezcla en forma de polvo** según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el uno o los varios agentes de liberación están contenidos en la mezcla en forma de polvo, en suma, en una cantidad en el intervalo de típicamente 0,25 a 45 % en peso, referido a la mezcla en forma de polvo total.

9. **Procedimiento para la preparación de una mezcla en forma de polvo** según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el componente caucho de nitrilo (1) se pone en contacto con el uno o los varios agentes de liberación (2).

10. **Procedimiento para la preparación de una mezcla en forma de polvo** según la reivindicación 9, caracterizado por que la preparación del componente caucho de nitrilo (1) comprende una etapa de molienda o bien una etapa de secado por pulverización, en el marco de las cuales tiene lugar en cada caso la puesta en contacto con el uno o los agentes de liberación.

11. **Material compuesto**, que contiene

- (A) al menos una mezcla en forma de polvo de acuerdo con la invención según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, y
- (B) uno o varios polímeros termoplásticos.

5 12. **Material compuesto** según la reivindicación 11, caracterizado por que el componente (B) se elige del grupo consistente en poli(cloruro de vinilo), poliuretanos, poliamidas, resinas epoxídicas, resinas fenólicas, polipropileno, polietileno, polietileno y acetato de vinilo y poliestireno.

13. **Material compuesto** según la reivindicación 12, caracterizado por que el componente (B) se elige del grupo consistente en poli(cloruro de vinilo), poliuretanos y poliamidas.

10 14. **Material compuesto** según una o varias de las reivindicaciones 11-13, caracterizado por que los componentes (A) y (B) se emplean en una relación ponderal de (1-99):(99-1), preferiblemente (10-60):(90-40), referida a la suma de los componentes (A) y (B).

15 15. **Procedimiento para la preparación de los materiales compuestos** según una o varias de las reivindicaciones 11 a 14, en que se mezclan entre sí los dos componentes (A) y (B).

16. **Uso de los materiales compuestos según una o varias de las reivindicaciones 11 a 14**, para la producción de piezas componentes, preferiblemente para la aplicación en el habitáculo de automóviles.

17. **Piezas componentes de los materiales compuestos** según una o varias de las reivindicaciones 11 a 14.