

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 774**

51 Int. Cl.:

C08L 9/02 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2015 PCT/JP2015/082674**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16084734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2015 E 15862870 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3225658**

54 Título: **Composición de caucho de nitrilo, composición de látex de caucho de nitrilo altamente saturado, y caucho reticulado**

30 Prioridad:

27.11.2014 JP 2014239706

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

12.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INOUE, SAYAKA y
NAKASHIMA, TOMONORI**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 759 774 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho de nitrilo, composición de látex de caucho de nitrilo altamente saturado, y caucho reticulado

5 **Descripción****Campo técnico**

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un método de producción de una composición de caucho de nitrilo provista de una procesabilidad excelente y capaz de proporcionar un caucho reticulado excelente en cuanto a esfuerzo de tracción, a una composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado, y a un método de producción de un caucho reticulado obtenido con el uso de la composición de caucho de nitrilo y la composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado.

15 **Antecedentes técnicos**

20 **[0002]** En el pasado, se ha venido usando caucho de nitrilo (caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno) como material para piezas de caucho para automóviles, tales como mangueras, correas, y tubos, aprovechando su resistencia al aceite, sus propiedades mecánicas, su resistencia química, etcétera. Además, el caucho de nitrilo altamente saturado que se obtiene por saturación de enlaces dobles carbono-carbono en la cadena principal polimérica del caucho de nitrilo mediante hidrogenación, etcétera, es excelente además en cuanto a resistencia al calor y se está usando para piezas de caucho, tales como retenes, correas, mangueras y juntas.

25 **[0003]** Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer un caucho de copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo, el cual comprende unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas (a) y unidades monoméricas de dieno conjugado (b) y que tiene por lo menos parte de las unidades monoméricas de dieno conjugado (b) hidrogenadas, donde la relación de contenido de unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas (a) es del 37 al 45% en peso, el total de las unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas (a) y las unidades monoméricas de dieno conjugado (b) es del 93% o superior, el índice de yodo es 9 ó inferior, y la anchura a mitad de valor de un pico de una tangente de pérdidas $\tan\delta$ en una propiedad viscoelástica en el caso reticulado está en el intervalo de 5 a 20°C.

30 **[0004]** No obstante, el caucho reticulado que se obtiene usando el caucho de copolímero altamente saturado que contiene grupos nitrilo del anterior documento de patente 1 resulta insuficiente en cuanto a esfuerzo de tracción y, por lo tanto, no es adecuado para aplicaciones tales como aplicaciones en correas, en las cuales se requiere una excelencia particular en el esfuerzo de tracción.

Anterioridades40 **Documentos de patente**

[0005] Documento de patente 1: WO2009/157533A

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

50 **[0006]** La presente invención tiene como objetivo proporcionar un método de producción de una composición de caucho de nitrilo provista de una procesabilidad excelente y capaz de proporcionar un caucho reticulado excelente en cuanto a esfuerzo de tracción, una composición de látex de caucho de nitrilo altamente saturado, y un método de producción de un caucho reticulado obtenido usando la composición de caucho de nitrilo y la composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado.

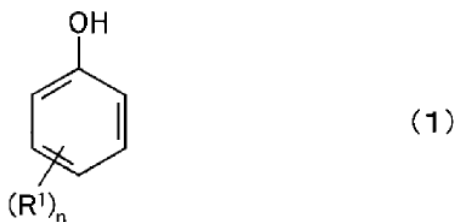
55 **Medios para resolver el problema**

60 **[0007]** Los inventores de la presente se involucraron en una investigación exhaustiva para resolver el problema anterior y, como resultado, descubrieron que el objetivo mencionado se puede lograr por medio de una composición de caucho que comprende un caucho de nitrilo altamente saturado que contiene unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas en una relación del 8 al 60% en peso y que tiene un índice de yodo de 120 ó inferior, con el cual se mezcla una cantidad predeterminada de un compuesto de fenol alquilado, y que tiene una magnitud de variación del índice de plasticidad después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días, en un estado de una dispersión acuosa por dispersión en agua, dentro de un intervalo predeterminado, y, de este modo, concluyeron la presente invención.

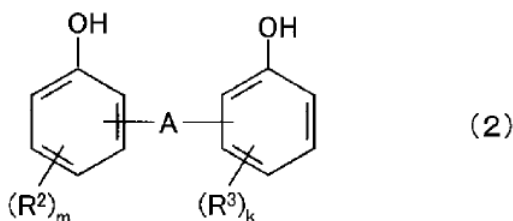
5 [0008] Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho de nitrilo que comprende un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que contiene unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas en una relación del 8 al 60% en peso y con un índice de yodo de 120 ó inferior y un compuesto de fenol alquilado (B), en donde la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 1% en peso, y la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días, en estado de dispersión acuosa por dispersión en agua, y el índice de plasticidad η_1 antes del almacenamiento, es 12 ó inferior.

10 [0009] En la composición de caucho de nitrilo producida por el método de la presente invención, preferentemente la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 0,95% en peso

15 [0010] En la composición de caucho de nitrilo producida por el método de la presente invención, preferentemente el compuesto de fenol alquilado (B) es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1) o un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):



20 donde, en la fórmula general (1), cada uno de R^1 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, y "n" es un entero de 1 a 5; en la anterior fórmula general (1), por lo menos uno de R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono:



25 donde, en la fórmula general (2), cada uno de R^2 y R^3 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, A es un enlace simple químico o grupo alqueno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y cada uno de "m" y "k" es de manera respectiva independientemente un entero de 1 a 4; en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, mientras que en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono.

35 [0011] Según la presente invención, se proporciona una composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado que comprende un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que contiene unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas en una relación del 8 al 60% y que tiene un índice de yodo de 120 ó inferior y un compuesto de fenol alquilado (B), en donde la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 1% en peso, y la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 de un producto coagulado, después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días, y el índice de plasticidad η_1 de un producto coagulado antes del almacenamiento, es 12 ó inferior.

40 [0012] En la composición de látex de caucho de nitrilo altamente saturado de la presente invención, preferentemente la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 0,95% en peso.

45 [0013] En la composición de caucho de nitrilo producida mediante el método de la presente invención, preferentemente el compuesto de fenol alquilado (B) es el compuesto representado por la anterior fórmula general (1) o el compuesto representado por la anterior fórmula general (2).

5 [0014] Además, según la presente invención, se proporciona una composición de caucho de nitrilo reticulable obtenida mezclando un agente reticulante en la anterior composición de caucho de nitrilo o una composición de caucho de nitrilo obtenida coagulando la anterior composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado. La composición de caucho de nitrilo reticulable producida mediante el método de la presente invención comprende, además, preferentemente, una fibra discontinua orgánica.

10 [0015] Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un caucho reticulado obtenido por reticulación de la anterior composición de caucho de nitrilo reticulable.

Efectos de la invención

15 [0016] De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una composición de caucho de nitrilo provista de una procesabilidad excelente y capaz de proporcionar un caucho reticulado excelente en cuanto a esfuerzo de tracción, una composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado, y un caucho reticulado obtenido con el uso de la composición de caucho de nitrilo y la composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado.

Descripción de realizaciones

20 Composición de caucho de nitrilo

25 [0017] La composición de caucho de nitrilo producida mediante el método de la presente invención es una composición que comprende un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que contiene unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas en una relación del 8 al 60% en peso y que tiene un índice de yodo de 120 ó inferior, y un compuesto de fenol alquilado (B), en donde la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 1% en peso.

30 [0018] Además, la composición de caucho de nitrilo producida mediante el método de la presente invención tiene una diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días en un estado de dispersión acuosa por dispersión en agua y el índice de plasticidad η_1 después del almacenamiento, de 12 ó inferior.

35 [0019] Además, el "índice de plasticidad η_2 " se explicará de manera detallada posteriormente, aunque es un valor medido en estado de producto coagulado obtenido al dispersar una composición de caucho de nitrilo de la presente invención en agua para obtener una dispersión acuosa, almacenar la dispersión acuosa a 70°C durante 7 días en este estado, y a continuación hacer que la dispersión acuosa coagule.

40 [0020] Además, el "índice de plasticidad η_1 " es un valor medido antes del almacenamiento en estado de dispersión acuosa bajo las condiciones anteriores. Cuando la composición de caucho de nitrilo antes del almacenamiento se obtiene en forma de solución o dispersión acuosa, el "índice de plasticidad η_1 " es un valor medido en estado de producto coagulado que se obtiene coagulando las mismas.

Caucho de nitrilo altamente saturado (A)

45 [0021] El caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención es caucho que contiene unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas en una relación del 8 al 60% en peso y que tiene un índice de yodo de 120 ó inferior.

50 [0022] El monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado que forma las unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas contenidas en el caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención no presente limitaciones en particular, aunque es preferible uno que tenga de 3 a 18 átomos de carbono, mientras que es preferible particularmente uno que tenga que 3 a 9 átomos de carbono. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el α -cloroacrilonitrilo, etcétera. Entre estos también, es preferible el acrilonitrilo. Estos monómeros de nitrilo etilénicamente α,β -insaturados se pueden usar en forma de tipos individuales
55 solos o en forma de dos tipos o más juntos.

60 [0023] En el caucho de nitrilo altamente saturado (A), el contenido de las unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas es del 8 al 60% en peso, preferentemente del 12 al 58% en peso, más preferentemente del 16 al 50% en peso. Si el contenido de las unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas es demasiado pequeño, el caucho reticulado obtenido tiene tendencia a resultar inferior en cuanto a resistencia al aceite, mientras que, a la inversa, si el mismo es demasiado grande, la resistencia al frío puede caer.

[0024] Además, el caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención, desde el punto de vista de la mejora de las propiedades mecánicas por la elasticidad del caucho, contiene además, preferentemente, unidades monoméricas de dieno y/o unidades monoméricas de α -olefina.

5 [0025] Como monómero de dieno que forma las unidades monoméricas de dieno, puede mencionarse un dieno conjugado que tenga 4 ó más átomos de carbono, tal como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1,3-pentadieno; un dieno no conjugado que tenga de 5 a 12 átomos de carbono, tal como 1,4-pentadieno y 1,4-hexadieno. Entre estos, es preferible un dieno conjugado, mientras que es más preferible el 1,3-butadieno. El monómero de α -olefina que forma unidades monoméricas de α -olefina es, preferentemente, uno que tenga de 2 a 12 átomos de carbono. Se puede mencionar ilustrativamente el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 4-metil-1-penteno, el 1-hexeno, el 1-octeno, etcétera. Estos monómeros de dieno y monómeros de α -olefina se pueden usar en forma de tipos individuales
10 solos o en forma de dos tipos o más juntos.

15 [0026] En el caucho de nitrilo altamente saturado (A), el contenido de las unidades monoméricas de dieno y/o las unidades monoméricas de α -olefina es, preferentemente, del 40 al 90% en peso, más preferentemente del 41 al 85% en peso, todavía más preferentemente del 43 al 80% en peso. Haciendo que el contenido de las unidades monoméricas de dieno y/o las unidades monoméricas del α -olefina se sitúen en el intervalo anterior, puede conseguirse que el caucho reticulado obtenido sea excelente en cuanto a elasticidad al mismo tiempo que consiguiendo una resistencia al calor y una estabilidad química buenas.

20 [0027] Además, el caucho de copolímero que contiene grupos nitrilo, de la presente invención, puede contener, además, unidades monoméricas de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturadas desde el punto de vista de la mejora de la resistencia al frío.

25 [0028] Como monómero de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturado que forma las unidades monoméricas de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturadas, se puede mencionar, por ejemplo, un éster de ácido (met)acrílico (abreviatura de "éster de ácido metacrílico y éster de ácido acrílico", igual que posteriormente) que tenga un grupo alquilo con de 1 a 18 átomos de carbono, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo, y metacrilato de etilo; un éster de ácido (met)acrílico que tenga un grupo alcoxilalquilo con de 2 a 12 átomos de carbono, tal como acrilato de metoximetilo, acrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 3 metoxipropilo, metacrilato de 4-etoxibutilo, acrilato de 6-metoxihexilo, metacrilato de 4-etoxiheptilo, y acrilato de 8-metoxioctilo; un éster de ácido (met)acrílico que tenga un grupo cianoalquilo con 2 a 12 átomos de carbono, tal como acrilato de α -cianoetilo, metacrilato de α -cianoetilo, y metacrilato de cianobutilo; un éster de ácido (met)acrílico que tenga un grupo hidroxialquilo con de 1 a 12 átomos de carbono, tal como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, y metacrilato de 2-hidroxietilo; un éster de ácido (met)acrílico que tenga un grupo fluoroalquilo con de 1 a 12 átomos de carbono, tal como acrilato de trifluoroetilo y metacrilato de tetrafluoropropilo; etcétera. Estos monómeros de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturados se pueden usar en forma de tipos individuales solos o en forma de dos tipos o más
30 juntos.

40 [0029] En el caucho de copolímero que contiene grupos nitrilo de la presente invención, el contenido de las unidades monoméricas de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturadas es, preferentemente, del 5 al 50% en peso, más preferentemente del 10 al 45% en peso, todavía más preferentemente del 15 al 40% en peso. Haciendo que el contenido de las unidades monoméricas de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturadas se sitúen en el intervalo anterior, se puede mejorar la resistencia al frío del caucho reticulado obtenido al mismo tiempo que se logran una resistencia a la fatiga y a una resistencia a la abrasión buenas.

50 [0030] Alternativamente, el caucho de copolímero que contiene grupos nitrilo de la presente invención puede contener, además, unidades monoméricas que contienen grupos carboxilo, desde el punto de vista de poder potenciar adicionalmente la propiedad de baja acumulación de calor.

[0031] El monómero contenedor de grupos carboxilo que forma las unidades monoméricas que contienen grupos carboxilo no presenta limitaciones en particular siempre que sea un monómero capaz de copolimerizarse con el monómero de nitrilo etilénicamente α,β -insaturado y que tenga por lo menos un grupo carboxilo no sustituido (libre) que no esté esterificado, etcétera.
55

[0032] Como monómero contenedor de grupos carboxilo, pueden mencionarse, por ejemplo, un monómero de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, un monómero de ácido carboxílico polivalente etilénicamente α,β -insaturado, un monómero de diéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, etcétera. Además, el monómero que contiene grupos carboxilo también puede incluir monómeros en los que los grupos carboxilo de estos monómeros forman carboxilatos. Además, anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes etilénicamente α,β -insaturados escinden el grupo anhídrido de ácido para formar grupos carboxilo después de la copolimerización, con lo que se pueden usar en calidad de monómero contenedor de grupos carboxilo.
60

[0033] Como monómero de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, pueden mencionarse el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido crotónico, el ácido cinámico, etcétera.

5 **[0034]** Como monómero de ácido carboxílico polivalente etilénicamente α,β -insaturado, pueden mencionarse un ácido butenodioico, tal como ácido fumárico y ácido maleico, un ácido itacónico, un ácido citracónico, un ácido mesacónico, un ácido glutacónico, un ácido alimalónico, un ácido teracónico, etcétera. Además, como anhídrido de un ácido carboxílico polivalente α,β -insaturado, pueden mencionarse el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido citracónico, etcétera.

10 **[0035]** Como monómero de diéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, pueden mencionarse un diéster de ácido maleico, tal como maleato de dietilo; un diéster de ácido fumárico, tal como fumarato de dimetilo; un diéster de ácido citracónico, tal como citraconato de dimetilo; un diéster de ácido itacónico, tal como itaconato de dibutilo; etcétera. Como monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, un éster monoalquílico de ácido maleico, tal como maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo, y maleato de mono n-butilo; un éster monocicloalquílico de ácido maleico, tal como maleato de monociclopentilo, maleato de monociclohexilo y maleato de monocicloheptilo; un éster monoalquilcicloalquílico de ácido maleico, tal como maleato de monometilciclopentilo y maleato de monoetilciclohexilo; un éster monoalquílico de ácido fumárico, tal como fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo, y fumarato de mono n-butilo; un éster monocicloalquílico de ácido fumárico, tal como fumarato de monociclopentilo, fumarato de monociclohexilo, y fumarato de monocicloheptilo; un éster monoalquilcicloalquílico de ácido fumárico, tal como fumarato de monometilciclopentilo y fumarato de monoetilciclohexilo; un éster monoalquílico de ácido citracónico, tal como citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo, y citraconato de mono n-butilo; un éster monocicloalquílico de ácido citracónico, tal como citraconato de monociclopentilo, citraconato de monociclohexilo y citraconato de monocicloheptilo; un éster monoalquil cicloalquílico de ácido citracónico, tal como citraconato de monometilciclopentilo y citraconato de monoetilciclohexilo; un éster monoalquílico de ácido itacónico, tal como itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo e itaconato de mono n-butilo; un éster monocicloalquílico de ácido itacónico, tal como itaconato de monociclopentilo, itaconato de monociclohexilo e itaconato de monocicloheptilo; un éster monoalquilcicloalquílico de ácido itacónico, tal como itaconato de monometilciclopentilo e itaconato de monoetilciclohexilo; etcétera.

20 **[0036]** Los monómeros contenedores de grupos carboxilo se pueden usar en forma de tipos individuales solos o en forma de una pluralidad de tipos combinados. También entre ellos, debido a que el efecto de la presente invención se hace mucho más significativo, es preferible un monómero de monoéster de ácido dicarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, es más preferible un éster monoalquílico de ácido maleico, y es preferible particularmente un maleato de mono-n-butilo. Obsérvese que, como número de átomos de carbono del grupo alquilo en el anterior éster alquílico, es preferible un valor de 2 a 8.

35 **[0037]** En el caucho de copolímero contenedor de grupos nitrilo de la presente invención, el contenido de las unidades monoméricas contendedoras de grupos carboxilo es, preferentemente, del 1 al 30%, más preferentemente del 2 al 25% en peso, todavía más preferentemente del 2 al 20% en peso. Haciendo que el contenido de las unidades monoméricas contendedoras de grupo carboxilo se sitúen en el intervalo anterior, resulta posible mejorar adicionalmente la propiedad de baja acumulación de calor del caucho reticulado obtenido al mismo tiempo que logrando una buena resistencia a la fatiga.

45 **[0038]** Además, el caucho de copolímero contenedor de grupos nitrilo de la presente invención puede contener, de forma adicional con respecto a las unidades de los monómeros anteriores, unidades de otros monómeros copolimerizables con estos monómeros. En calidad de dichos otros monómeros, pueden mencionarse un monómero de dieno no conjugado, un monómero vinílico aromático, un monómero reticulable, un agente antienviejecimiento copolimerizable, etcétera.

50 **[0039]** Como monómero de dieno no conjugado, es preferible uno que tenga de 5 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, pueden mencionarse el 1,4-pentadieno, el 1,4-hexadieno, el vinilnorborneno, el dicitropentadieno, etcétera.

55 **[0040]** Como monómero vinílico aromático, pueden mencionarse, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, vinilpiridina, etcétera.

60 **[0041]** Como monómero reticulable, pueden mencionarse, por ejemplo, un monómero etilénicamente insaturado polifuncional, tal como un compuesto de divinilo, tal como divinilbenceno; un éster de ácido di(met)acrílico, tal como di(met)acrilato de etileno, di(met)acrilato de dietilenglicol, y di(met)acrilato de etilenglicol; un éster de ácido trimetacrílico, tal como tri(met)acrilato de trimetilopropano; etcétera, y también monómeros auto-reticulables, tales como N-metilol(met)acrilamida y N,N'-dimetilol(met)acrilamida, etcétera.

[0042] Como agente antienviejecimiento copolimerizable, pueden mencionarse, por ejemplo, n-(4-anilino)acrilamida, N-(4-anilino)metacrilamida, N-(4-anilino)cinamamida, N-(4-anilino)crotonamida, N-(fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina, N-(fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina, etcétera.

5 **[0043]** Estos otros monómeros copolimerizables se pueden usar en forma de una pluralidad de tipos juntos. En el caucho de copolímero que contiene grupos nitrilo de la presente invención, el contenido de las unidades de los otros monómeros es, preferentemente, del 50% en peso o inferior, más preferentemente del 30% en peso o inferior, todavía más preferentemente del 10% o inferior.

10 **[0044]** El caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención tiene, preferentemente, un peso molecular medio en peso (Mw) de 10.000 a 1.000.000. Obsérvese que el peso molecular medio en peso (Mw) se puede medir usando una GPC.

15 **[0045]** Además, el índice de yodo del caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención no presenta limitaciones en particular, pero desde el punto de vista de potenciar más la resistencia al envejecimiento térmico y la resistencia al ozono, es preferentemente de 120 ó inferior, más preferentemente 80 ó inferior, todavía más preferentemente 60 ó inferior, en particular preferentemente 30 ó inferior.

20 **[0046]** El método de producción del caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención no presenta limitaciones en particular, pero se obtiene copolimerizando los monómeros antes mencionados y, según las necesidades, hidrogenando los enlaces dobles carbono-carbono en el copolímero obtenido. El método de polimerización no presenta limitaciones en particular, pero se puede basar en el método de polimerización en emulsión o el método de polimerización en solución, ambos conocidos, aunque, desde el punto de vista de la productividad industrial, es preferible el método de polimerización en emulsión. En el momento de la polimerización en emulsión, es posible usar, además de un emulsionante, de un iniciador de la polimerización y de un regulador del peso molecular, el material secundario de polimerización habitualmente usado.

25 **[0047]** El emulsionante no presenta limitaciones en particular aunque, por ejemplo, se pueden mencionar un emulsionante no iónico, tal como un éter alquílico de polioxietileno, un alquilfenoléter de polioxietileno, un éster alquílico de polioxietileno y un éster alquílico de polioxietileno sorbitán; un emulsionante no aniónico tal como una sal de un ácido graso, tal como ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido linoleico, una sal de ácido sulfónico de alquilbenceno, tal como dodecibenceno sulfonato sódico, una sal de éster de ácido sulfúrico de alcohol superior, y una sal de ácido alquil sulfosuccínico; un emulsionante copolimerizable, tal como un éster sulfúrico (*sulfo ester*) de un ácido carboxílico α,β -insaturado, un éster de sulfato de un ácido carboxílico α,β -insaturado, y un éter sulfoalquilárico; etcétera. La cantidad de adición del emulsionante es, preferentemente, de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del monómero usado para la polimerización, más preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso.

30 **[0048]** El iniciador de polimerización no presenta limitaciones en particular siempre que sea un iniciador de radicales, pero pueden mencionarse un peróxido inorgánico, tal como persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, perfosfato de sodio, y peróxido de hidrógeno; un peróxido orgánico, tal como peróxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidropéroxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, y t-butilperoxiisobutirato; un compuesto azoico, tal como azobisisobutironitrilo, azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, azobisciclohexanocarbonitrilo, y metilazobis isobutirato; etcétera. Estos iniciadores de polimerización se pueden usar solos o en forma de dos o más tipos combinados. Como iniciador de la polimerización, es preferible un peróxido inorgánico u orgánico. Cuando se usa un peróxido como iniciador de la polimerización, un agente reductor tal como bisulfito de sodio y sulfato ferroso se pueden combinar para su uso como iniciador de polimerización de tipo redox. La cantidad que se usa del iniciador de polimerización es, preferentemente, de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del monómero usado para la polimerización.

40 **[0049]** El regulador del peso molecular no presenta limitaciones en particular, aunque pueden mencionarse un mercaptano, tal como mercaptano de t-dodecilo, mercaptano de n-dodecilo y mercaptano de octilo; un hidrocarburo halogenado, tal como tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, y bromuro de metileno; un dímero de α -metilestireno; un compuesto que contenga azufre, tal como disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de dipentametilén tiuram, y disulfuro de diisopropilxantógeno; etcétera. Estos se pueden usar solos en forma de dos tipos o más combinados. Entre ellos, es preferible un mercaptano, mientras que es más preferible el mercaptano de t-dodecilo.

50 **[0050]** Para el medio de polimerización en emulsión, habitualmente se usa agua. La cantidad del agua es preferentemente de 80 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales que se usan en la polimerización, más preferentemente de 80 a 300 partes en peso.

60 **[0051]** En el momento de la polimerización en emulsión, según las necesidades, es posible usar además un material secundario de polimerización, tal como un estabilizante, un dispersante, un regulador del pH, un desoxidante, y un

regulador del tamaño de las partículas, cuando se usan los mismos, los tipos y cantidades no presentan limitaciones en particular.

5 **[0052]** Además, en la presente invención, en relación con el copolímero obtenido, según las necesidades, el copolímero se puede hidrogenar (reacción de hidrogenación). La hidrogenación se puede llevar a cabo sobre la base de un método conocido. Se pueden mencionar el método de hidrogenación en capa de aceite en el que se coagula el látex del copolímero obtenido por polimerización en emulsión, y a continuación se hidrogena el mismo en una capa de aceite, el método de hidrogenación en capa acuosa en el que se hidrogena el látex del copolímero obtenido tal como está, etcétera.

10 **[0053]** Cuando se lleva a cabo la hidrogenación mediante el método de hidrogenación en capa de aceite, preferentemente el látex del copolímero preparado mediante la polimerización en emulsión anterior se disuelve en el disolvente orgánico después de una coagulación por precipitación salina o con alcohol, una separación por filtración y un secado. A continuación, se lleva a cabo una reacción de hidrogenación (método de hidrogenación en capa de aceite) y el hidruro obtenido se vierte en una gran cantidad de agua para hacer que el mismo se coagule, a continuación el resultado se separa por filtración y se seca para obtener, así, el caucho de nitrilo altamente saturado (A).

15 **[0054]** Para la coagulación del látex por precipitación salina, se puede usar un coagulante conocido, tal como cloruro de sodio, cloruro de calcio, un sulfato de aluminio. Además, en lugar de una coagulación por precipitación salina, para dicha coagulación puede usarse un alcohol, tal como metanol. El disolvente para el método de hidrogenación en capa de aceite no presenta limitaciones en particular siempre que sea un compuesto orgánico líquido que disuelva el copolímero obtenido por polimerización en emulsión, aunque, preferentemente, se usan benceno, clorobenceno, tolueno, xileno, hexano, ciclohexano, tetrahidrofurano, metiletilcetona, acetato de etilo, ciclohexanona, acetona, etcétera.

20 **[0055]** Como catalizador del método de hidrogenación en capa de aceite, puede usarse cualquier catalizador de hidrogenación selectivo conocido sin limitaciones en particular. So preferibles un catalizador basado en paladio y un catalizador basado en rodio, aunque es más preferible un catalizador basado en paladio (acetato de paladio, cloruro de paladio, hidróxido de paladio, etcétera). Estos pueden usarse en forma de dos tipos o más combinados, aunque, en este caso, es preferible hacer que el catalizador basado en paladio sea el ingrediente activo principal. Habitualmente, estos catalizadores se usan sustentados sobre un portador, como portador, pueden mencionarse ilustrativamente sílice, sílice-alúmina, alúmina, tierra de diatomeas, carbón activado, etcétera. La cantidad que se usa del catalizador es, preferentemente, de 10 a 5.000 ppm en peso con respecto al copolímero, más preferentemente de 100 a 3.000 ppm en peso.

25 **[0056]** Alternativamente, cuando se lleva a cabo la hidrogenación mediante el método de hidrogenación en capa acuosa, preferentemente la reacción de hidrogenación se lleva a cabo mientras se adiciona agua, según se requiera, al látex del copolímero preparado por la polimerización en emulsión anterior para diluirlo. El método de hidrogenación en capa acuosa incluye el método de hidrogenación directa en capa acuosa en el que se suministra hidrógeno al sistema de reacción en presencia de un catalizador de hidrogenación para hidrogenar el látex, y el método de hidrogenación indirecta en capa acuosa en el que se reduce el látex en presencia de un agente oxidante, un agente reductor, y un agente activador con el fin de hidrogenar el látex. Entre estos, es preferible el método de hidrogenación directa en capa acuosa.

30 **[0057]** En el método de hidrogenación directa en capa acuosa, la concentración del copolímero en la capa acuosa (concentración en estado de látex) es preferentemente del 40% en peso o inferior, para evitar la coagulación. El catalizador de hidrogenación no presenta limitaciones en particular siempre que sea un compuesto que resulte difícil de descomponer en agua. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse, entre los catalizadores de paladio, una sal de paladio de un ácido carboxílico, tal como ácido fórmico, ácido propiónico, ácido láurico, ácido succínico, ácido oleico y ácido ftálico; paladio clorado, tal como cloruro de paladio, paladio de dicloro(ciclooctadieno), paladio de dicloro (norbornadieno), y hexacloropaladato de amonio (IV); un yoduro, tal como yoduro de paladio; sulfato de paladio dihidratado, etcétera. También entre estos, son particularmente preferibles una sal de paladio de un ácido carboxílico, paladio de dicloro(norbornadieno) y hexacloropaladato de amonio (IV). La cantidad que se usa del catalizador de hidrogenación se puede determinar de manera adecuada, aunque, preferentemente, es de 5 a 6.000 ppm en peso con respecto al copolímero obtenido por polimerización, más preferentemente de 10 a 4.000 ppm en peso.

35 **[0058]** En el método de hidrogenación directa en capa acuosa, después del final de la reacción de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación del látex se elimina. Como método, puede adoptarse, por ejemplo, el método de adición de un adsorbente, tal como carbón activado y una resina de intercambio iónico mientras se lleva a cabo una agitación para hacer que la misma adsorba el catalizador de hidrogenación, y a continuación un filtrado o separación por centrifugación del látex. También es posible no eliminar el catalizador de hidrogenación sino dejarlo en el látex.

40 **[0059]** Además, en el método de hidrogenación directa en capa acuosa, el látex así obtenido después de la reacción de hidrogenación se somete a precipitación salina para hacer que el mismo se coagule, se separa por filtración, se seca,

etcétera, con lo cual puede obtenerse el caucho de nitrilo altamente saturado (A). En este caso, las etapas de filtración y secado tras la coagulación se pueden llevar a cabo mediante métodos conocidos.

Compuesto de fenol alquilado (B)

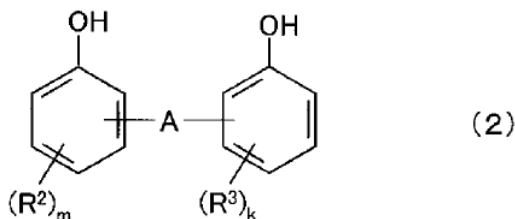
5

[0060] El compuesto de fenol alquilado (B) usado en la presente invención es un compuesto fenol que tiene por lo menos un grupo hidroxilo fenólico y por lo menos un grupo alquilo. El compuesto fenol alquilado (B) actúa habitualmente como agente antienviejecimiento en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención.

10

[0061] El compuesto de fenol alquilado (B) usando en la presente invención únicamente tiene que ser tal que tenga por lo menos un grupo hidroxilo fenólico y por lo menos un grupo alquilo, aunque es preferible tal que tenga uno o dos grupos hidroxilo fenólico y por lo menos un grupo alquilo en la posición o, la posición m, o la posición p del grupo hidroxilo fenólico. Además, puede ser tal que tenga un grupo que no sea un grupo alquilo en la posición o, la posición m ó la posición p del grupo hidroxilo fenólico. Como compuesto de fenol alquilado (B) usado en la presente invención, puede mencionarse, por ejemplo, un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1) ó un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2).

15



20

[0062] En la anterior fórmula general (1), cada uno de R^1 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, y "n" es un entero de 1 a 5. Además, en la anterior fórmula general (1), por lo menos uno de R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono.

25

[0063] En la anterior fórmula general (2), cada uno de R^2 y R^3 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, A es un enlace simple químico o grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y cada uno de "m" y "k" es de manera respectiva independientemente un entero de 1 a 4. Además, en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, mientras que en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono.

30

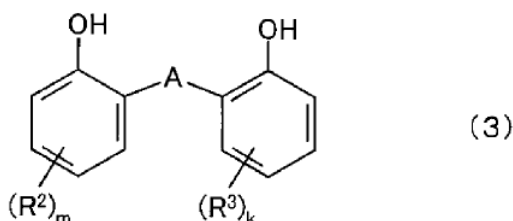
35

[0064] Desde el punto de vista de poder conseguir que la acción y el efecto de la presente invención sean mucho más significativos, también entre los compuestos representados por la anterior fórmula general (1), es preferible uno que tenga un R^1 compuesto por un grupo alquilo que tenga de 1 a 5 átomos de carbono por lo menos en una posición o ó una posición p del grupo hidroxilo fenólico, aunque es particularmente preferible uno que tenga grupos alquilo que tengan de 1 a 5 átomos de carbono en la totalidad de las dos posiciones o y la posición p del grupo hidroxilo fenólico.

40

[0065] De manera similar, desde el punto de vista de poder conseguir que la acción y el efecto de la presente invención sean mucho más significativos, también entre los compuestos representados por la anterior fórmula general (2), es preferible un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3). También entre los compuestos representados por la siguiente fórmula general (3), es preferible uno que tenga R^2 y R^3 formados por grupos alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono por lo menos en las posiciones o ó las posiciones p de los dos grupos hidroxilo fenólico proporcionados en los dos anillos aromáticos, aunque es particularmente preferible uno que tenga grupos alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono en la totalidad de las posiciones o y las posiciones p de los dos grupos hidroxilo fenólico proporcionados en los dos anillos aromáticos.

45



En la fórmula general (3), cada uno de R^2 , R^3 , A, "m" y "k" es igual que en la anterior fórmula general (2).

5

[0066] Como ejemplos específicos del compuesto de fenol alquilado (B), pueden mencionarse 2-isopropil-5-metilfenol, 3-metil-4-isopropilfenol, butilhidroxianisol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-tert-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-p-cresol, 2,6-di-tert-butil- α -dimetilamino-p-cresol, una mezcla de 2,6-di-tert-butilfenol, 2,4,6-tri-tert-butilfenol y o-tert-butilfenol, mono(α -metilbencil)fenol, di(α -metilbencil)fenol, tri(α -metilbencil)fenol, una mezcla de fenol alquil- y aralquil-sustituido, 2,2'-metilbis(4-metil-6-tert-butilfenol), 2,2'-metilbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilbis(4-etil-6-tert-butilfenol), bisfenol alquilado, 4,4'-metilbis(2,6-di-tert-butilfenol), alquilfenol polivalente con puentes de metileno, un producto butilado de p-cresol y dicitropentadieno, bisfenol A polibutilado, 4,4'-tiobis-(6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-butilidobis-(3-metil-6-tert-butilfenol), 2,4-bis[octil(tio)metil]-o-cresol, fenol impedido, bisfenol impedido, etcétera. También entre estos, desde el punto de vista de poder potenciar adicionalmente la acción y el efecto de la presente invención, son más preferibles el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol y el 2,2'-metilbis(4-metil-6-tert-butilfenol).

10

15

[0067] En la composición de caucho de nitrilo de la presente invención, la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 1% en peso con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B), preferentemente del 0,01 al 0,95% en peso, más preferentemente del 0,02 al 0,95% en peso, todavía más preferentemente del 0,02 al 0,7% en peso, incluso más preferentemente del 0,02 al 0,5% en peso, de manera particularmente preferente del 0,02 al 0,4% en peso. Si la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) es demasiado pequeña o demasiado grande, al final ya no pueden obtenerse el efecto de mejora de la procesabilidad en cuanto a composición de caucho de nitrilo y el efecto de mejora del esfuerzo de tracción cuando se materializa en un caucho reticulado. En particular, de acuerdo con la presente invención, haciendo que la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) sea del 0,01% en peso o más preferentemente del 0,95% en peso o inferior, más preferentemente del 0,7% en peso o inferior, todavía más preferentemente del 0,5% en peso o inferior, de manera particularmente preferente del 0,4% en peso o inferior, es posible hacer que la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) de los índices de plasticidad η_1 y η_2 se sitúa adecuadamente dentro de un intervalo preestablecido de la presente invención y, gracias a esto, es posible mejorar de manera adecuada la procesabilidad en cuanto a composición de caucho de nitrilo y la resistencia a la tracción cuando se materializa en caucho reticulado.

20

25

30

Preparación de la composición de caucho de nitrilo

[0068] La composición de caucho de nitrilo producida por el método de la presente invención contiene el caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) antes mencionados. El método de preparación no presenta limitaciones. Puede ser cualquier método que permita incluir simultáneamente los elementos mencionados. Por ejemplo, se puede obtener con el siguiente método.

35

[0069] Concretamente, en primer lugar, los monómeros destinados a formar el caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la presente invención se copolimerizan por el método de polimerización en emulsión para obtener un látex del copolímero. A continuación, el compuesto de fenol alquilado (B) se mezcla con el látex obtenido del copolímero. En el estado con el compuesto de fenol alquilado (B) mezclado, es posible hidrogenar el (llevar a cabo una reacción de hidrogenación del) copolímero obtenido por la polimerización en emulsión, y a continuación coagular, secar, etcétera, el resultado para obtener así la composición de caucho de nitrilo de la presente invención que contiene el caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B). Obsérvese que la composición de caucho de nitrilo de la presente invención se puede obtener habitualmente en un estado correspondiente a un sólido.

40

45

[0070] Obsérvese que, cuando se lleva a cabo la hidrogenación (reacción de hidrogenación), es posible coagular el látex del copolímero que contiene el compuesto de fenol alquilado (B), a continuación llevar a cabo la hidrogenación mediante una capa de aceite usando el método de hidrogenación en capa de aceite, o alternativamente es posible adicionar agua según se requiera para diluir el látex del copolímero que contiene el compuesto de fenol alquilado (B), y a continuación llevar a cabo la hidrogenación mediante una capa acuosa usando la hidrogenación en capa acuosa.

50

[0071] Además, cuando se usa el método de hidrogenación en capa de aceite para llevar a cabo la hidrogenación, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención habitualmente se obtiene en un estado en el que el caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) están disueltos en un disolvente orgánico. Además,

55

dicha solución de la composición de caucho de nitrilo de la presente invención se puede coagular mediante vertido en un gran cantidad de agua, se puede filtrar y se puede secar, para obtener la composición de caucho de nitrilo de la presente invención en estado sólido.

5 **[0072]** Además, cuando se usa el método de hidrogenación en capa acuosa para llevar a cabo la hidrogenación, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención habitualmente se obtiene en el estado en el que el caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) están dispersados en agua. Además, dicha dispersión acuosa de la composición de caucho de nitrilo de la presente invención se puede coagular mediante precipitación salina, se puede filtrar y se puede secar, con el fin de obtener la composición de caucho de nitrilo de la presente invención en estado sólido.

10 **[0073]** Obsérvese que, cuando se prepara la composición de caucho de nitrilo de la presente invención con los métodos anteriores, si se utiliza un método que mezcla el compuesto de fenol alquilado (B) en el látex del copolímero antes de la hidrogenación, en ocasiones la cantidad del compuesto de fenol alquilado (B) fluctúa debido a las etapas posteriores, tales como la coagulación, pero, en la composición de caucho de nitrilo de la presente invención, es suficiente con hacer que la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) después de la fluctuación tras las etapas, tales como la coagulación, se sitúe en el intervalo antes mencionado.

15 **[0074]** Además, la composición de caucho de nitrilo de la presente invención tiene una diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) de 12 ó inferior, preferentemente 10 ó inferior, más preferentemente 8 ó inferior, siendo la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) una diferencia entre el índice de plasticidad η_2 después del almacenamiento a 70°C durante 7 días en un estado de dispersión acuosa mediante dispersión en agua y el índice de plasticidad η_1 antes de ese almacenamiento. Haciendo que la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) de los índices de plasticidad η_1 y η_2 se sitúe en el intervalo anterior, es posible conseguir que la composición de caucho de nitrilo sea tal que tiene una procesabilidad excelente y que puede proporcionar un caucho reticulado excelente en cuanto a esfuerzo de tracción. En la presente invención, cuando se mide el índice de plasticidad η_2 , se hace que la composición de caucho de nitrilo se disperse en agua para obtener una dispersión acuosa, la dispersión acuosa se almacena en ese estado a 70°C durante 7 días, a continuación se hace que la misma se coagule, y a continuación se lleva a cabo la medición para el producto coagulado obtenido, pero el método de hacer que la composición se disperse en agua no presenta limitaciones en particular. Además, en este momento, la concentración del contenido sólido en la dispersión acuosa no presenta limitaciones particulares, aunque, preferentemente, es del 5 al 47% en peso, más preferentemente del 8 al 45% en peso.

20 **[0075]** Por ejemplo, cuando se prepara la composición de caucho de nitrilo, si se usa el método de hidrogenación en capa acuosa para llevar a cabo la hidrogenación y obtener la composición de caucho de nitrilo en estado de dispersión en el cual la misma está dispersada en agua, esta puede usarse tal como está. Alternativamente, cuando se prepara la composición de caucho de nitrilo, si se usa el método de hidrogenación en capa de aceite para llevar a cabo la hidrogenación y obtener la composición de caucho de nitrilo de la presente invención en estado de solución en el cual la misma está disuelta en un disolvente orgánico, es posible usar el método conocido de inversión de fases para mezclar la solución y la solución acuosa de emulsionante, agitar fuertemente la mezcla para provocar la emulsión y la dispersión en el agua, y además eliminar el disolvente orgánico con el fin de obtener, así, una dispersión compuesta por la composición dispersada en agua.

25 **[0076]** Además, cuando se obtiene la composición de caucho de nitrilo producida con el método de la presente invención en una forma sólida, es posible disolver la composición de caucho de nitrilo de forma sólida en un disolvente orgánico capaz de disolver la misma, a continuación usar el método conocido de inversión de fases para mezclar la solución y la solución acuosa del emulsionante, agitar fuertemente la mezcla para provocar la emulsión y la dispersión en el agua, y, además, eliminar el disolvente orgánico con el fin de obtener, así, una dispersión compuesta por la composición dispersada en agua.

30 **[0077]** Obsérvese que los índices de plasticidad η_1 y η_2 de la composición de caucho de nitrilo se pueden medir de acuerdo con el "Índice de Plasticidad con Plastómetro Rápido" preestablecido en la JIS K6300-3. En este caso, cuando se obtiene la composición de caucho de nitrilo de la presente invención en estado de dispersión en donde la misma está dispersada en agua o cuando se obtiene esta en estado de solución en donde la misma está disuelta en un disolvente orgánico, se hace que esta coagule y el producto coagulado obtenido se mide en relación con el índice de plasticidad η_1 de acuerdo con el "Índice de Plasticidad con Plastómetro Rápido" preestablecido en la JIS K6300-3. Además, el índice de plasticidad η_2 , según se ha explicado anteriormente, se obtiene dispersando la composición de caucho de nitrilo en agua con el fin de obtener una dispersión acuosa, almacenándola en ese estado a 70°C durante 7 días, a continuación provocando que la misma coagule y llevando a cabo la medición para el producto coagulado obtenido con el "Índice de Plasticidad con Plastómetro Rápido" preestablecido en la JIS K6300-3.

35 **[0078]** En la presente invención, el método de hacer que la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) del índice de plasticidad η_2 y el índice de plasticidad η_1 se sitúe en el intervalo anterior no presenta limitaciones en particular, pero, por ejemplo, cuando se produce el caucho de nitrilo altamente saturado (A) por el método de polimerización en emulsión, pueden mencionarse el método de ajuste de la cantidad que se usa y el tipo del terminador de polimerización utilizado, el método de ajuste de

la cantidad que se usa de un compuesto contenedor de metal, tal como un agente quelante, el método de ajuste del pH de la dispersión acuosa obtenida, etcétera. Específicamente, pueden mencionarse el método de utilización conjunta, como terminador de polimerización, de un terminador de polimerización basado en quinona y un terminador de polimerización basado en aminas de acuerdo con la composición del caucho de nitrilo altamente saturado (A) (por ejemplo, cuando se hace que el caucho de nitrilo altamente saturado (A) sea tal que no contiene unidades monoméricas de éster de ácido monocarboxílico etilénicamente α,β -insaturadas), el método de hacer que la cantidad que se usa del terminador de polimerización se sitúe, preferentemente, de 0,01 a 1 parte en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros usados para la polimerización, el método de hacer que el pH de la dispersión acuosa obtenida se sitúe preferentemente de 6 a 13 en cuanto a intervalo, y el método de, además, controlar la cantidad que se usa de un compuesto contenedor de metal, tal como un agente quelante, de forma que se sitúe preferentemente de 0,001 a 0,1 partes en peso convertidas a metal con respecto a 100 partes en peso de los monómeros usados para la polimerización, etcétera.

[0079] Además, en la presente invención, cuando se obtiene una composición de caucho de nitrilo en estado de dispersión acuosa, es posible usarla para diversas aplicaciones tal como está en estado de dispersión acuosa sin coagulación, etcétera (es decir, en forma de una composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado).

Composición de caucho de nitrilo reticulable

[0080] La composición de caucho reticulable producida con el método de la presente invención es una composición de un caucho de nitrilo altamente saturado obtenido mediante la adición de un agente de reticulación a la composición de caucho de copolímero de nitrilo antes mencionada de la presente invención. El agente reticulante no presenta limitaciones en particular. Pueden mencionarse un agente reticulante basado en azufre y un agente reticulante basado en peróxido orgánico, aunque cuando el caucho de nitrilo altamente saturado (A) tiene unidades monoméricas que contienen grupos carboxilo, es posible usar un agente reticulante de poliamina.

[0081] Como agente reticulante basado en azufre, se pueden mencionar un azufre, tal como azufre en polvo, flor de azufre, azufre precipitado, azufre coloidal, azufre tratado superficialmente, y azufre insoluble; un compuesto que contenga azufre, tal como cloruro de azufre, dicloruro de azufre, disulfuro de morfolina, disulfuro de alquilfenol, disulfuro de dibenzotiacilo, N,N'-ditio-bis(hexahidro-2H-azepinona-2), polisulfuro que contenga fósforo, y polisulfuro de alto peso molecular; un compuesto dador de azufre, tal como disulfuro de tetrametiluram, dimetilditiocarbamato de selenio y 2-(4'-morfolinoditio)benzotiazol; etcétera. Estos se pueden usar en forma de tipos individuales solos o en forma de una pluralidad de tipos juntos.

[0082] Como agente reticulante de peróxido orgánico, se pueden mencionar peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilcumilo, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3-trimetilciclohexano, valerato de 4,4-bis(t-butil-peroxi)-n-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano-3, 1,1-di-t-butilperoxi-3,5,5-trimetilciclohexano, peróxido de p-clorobenzoilo, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, t-butilperoxibenzoato, etcétera. Estos se pueden usar en forma de tipos individuales solos o en forma de una pluralidad de tipos combinados.

[0083] El agente reticulante basado en poliamina no presenta limitaciones en particular siempre que sea un compuesto que tenga dos o más grupos amino o un compuesto que se convierta a una forma que tenga dos o más grupos amino en el momento de la reticulación, pero es, preferentemente, un compuesto formado por un hidrocarburo alifático o hidrocarburo aromático en el cual una pluralidad de átomos de hidrógeno son sustituidos por un grupo amino o estructura hidracida (estructura representada por $-\text{CONHNH}_2$, donde CO representa un grupo carbonilo) y un compuesto que se convierte en esa forma en el momento de la reticulación.

[0084] Como ejemplos específicos del agente reticulante basado en poliamina, pueden mencionarse una amina polivalente alifática, tal como hexametilendiamina, carbamato de hexametilendiamina, N,N-dicininameliden-1,6-hexanodiamina, tetrametilenpentamina, y aducto de cinamaldehído de hexametilendiamina; una amina polivalente aromática, tal como 4,4-metilendianilina, m-fenilendiamina, 4,4-diaminodifeniléter, 3,4-diaminodifeniléter, 4,4-(m-fenilendiisopropiliden)dianilina, 4,4-(p-fenilendiisopropiliden)dianilina, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 4,4-diaminobenzanilidina, 4,4-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, m-xililendiamina, p-xililendiamina, y 1,3,5-bencenotriamina; y una hidracida polivalente, tal como dihidracida de ácido isoftálico, dihidracida de ácido tereftálico, dihidracida de ácido ftálico, dihidracida de ácido 2,6-naftalen dicarboxílico, dihidracida de ácido naftalénico, dihidracida de ácido oxálico, dihidracida de ácido malónico, dihidracida de ácido succínico, dihidracida de ácido glutámico, dihidracida de ácido adípico, dihidracida de ácido pimélico, dihidracida de ácido subérico, dihidracida de ácido acelaico, dihidracida de ácido cebácico, dihidracida de ácido brasilico, dihidracida de ácido dodecanodioco, dihidracida de ácido acetondicarboxílico, dihidracida de ácido fumárico, dihidracida de ácido maleico, dihidracida de ácido itacónico, dihidracida de ácido trimelítico, dihidracida de ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, dihidracida de ácido aconítico, y dihidracida de ácido piromelítico. También entre estos, desde el punto de vista de posibilitar que el efecto de la presente invención resulte más significativo, son preferibles una amina polivalente alifática y una amina polivalente aromática, son más preferibles

el carbamato de hexametilendiamina y el 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, y es particularmente preferible el carbamato de hexametilendiamina.

5 **[0085]** En la composición de caucho de nitrilo reticulable producida con el método de la presente invención, el contenido del agente reticulante no presenta limitaciones en particular, aunque, preferentemente, es de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso.

10 **[0086]** Además, cuando se usa un agente reticulante basado en poliamina como agente reticulante, se incluye además, preferentemente, un acelerador de reticulación básico.

15 **[0087]** Como ejemplos específicos del acelerador de reticulación básico, pueden mencionarse un acelerador de reticulación básico que tenga una estructura de amidina en forma de anillo, tal como 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 (posteriormente abreviado, en ocasiones, como "DBU"), 1,5-diazacyclo[4,3,0]noneno-5 (posteriormente abreviado, en ocasiones, como "DBN"), 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 1-fenilimidazol, 1-bencilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-etil-2-metilimidazol, 1-metoxietilimidazol, 1-fenil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-metil-2-fenilimidazol, 1-metil-2-bencilimidazol, 1,4-dimetilimidazol, 1,5-dimetilimidazol, 1,2,4-trimetilimidazol, 1,4-dimetil-2-etilimidazol, 1-metil-2-metoxiidimidazol, 1-metil-2-etoxiidimidazol, 1-metil-4-metoxiidimidazol, 1-metil-2-metoxiidimidazol, 1-etoximetil-2-metilimidazol, 1-metil-4-nitroimidazol, 1,2-dimetil-5-nitroimidazol, 1,2-dimetil-5-aminoimidazol, 1-metil-4-(2-aminoetil)imidazol, 1-metilbenzoimidazol, 1-metil-2-bencilbenzoimidazol, 1-metil-5-nitrobenzoimidazol, 1-metilimidazolina, 1,2-dimetilimidazolina, 1,2,4-trimetilimidazolina, 1,4-dimetil-2-etilimidazolina, 1-metil-fenilimidazolina, 1-metil-2-bencilimidazolina, 1-metil-2-etoxiidimidazolina, 1-metil-2-heptilimidazolina, 1-metil-2-undecilimidazolina, 1-metil-2-heptadecilimidazolina, 1-metil-2-etoximetilimidazolina y 1-etoximetil-2-metilimidazolina; un acelerador de reticulación básico basado en guanidina, tal como tetrametilguanidina, tetraetilguanidina, difenilguanidina, 1,3-di-*o*-toluenguanidina, y *o*-tolilbiguanidina; un acelerador de reticulación básico basado en aldehídoamina, tal como *N*-butilaldehído anilina y acetoaldehído amoniaco; una dicicloalquilamina, tal como dicitropentilamina, dicitclohexilamina y dicitcloheptilamina; un acelerador de reticulación básico basado en aminas secundarias, tal como *N*-metilciclopentilamina, *N*-butilciclopentilamina, *N*-heptilciclopentilamina, *N*-octilciclopentilamina, *N*-etilciclohexilamina, *N*-butilciclohexilamina, *N*-heptilciclohexilamina, *N*-octilciclohexilamina, *N*-hidroximetilciclopentilamina, *N*-hidroxibutilciclohexilamina, *N*-metoxietilciclopentilamina, *N*-etoxibutilciclohexilamina, *N*-metoxicarbonilbutilciclopentilamina, *N*-metoxicarbonilheptilciclohexilamina, *N*-aminopropilciclopentilamina, *N*-aminoheptilciclohexilamina, di(2-clorociclopentil)amina y di(3-clorociclopentil)amina; etcétera. Entre estos, son preferibles un acelerador de reticulación básico basado en guanidina, un acelerador de reticulación básico basado en aminas secundarias y un acelerador de reticulación básico con una estructura de amidina cíclica, es más preferible un acelerador de reticulación básico con una estructura de amidina cíclica, son todavía más preferibles el 1,8-diazacyclo[5,4,0]undeceno-7 y el 1,5-diazacyclo[4,3,0]noneno-5, y es particularmente preferible el 1,8-diazacyclo[5,4,0]undeceno-7. Obsérvese que el anterior acelerador de reticulación básico con una estructura de amidina cíclica también puede formar una sal junto con un ácido organocarboxílico o ácido alquilfosfórico, etcétera. Además, el anterior acelerador de reticulación básico basado en aminas secundarias puede ser uno en el que estén mezclados alcoholes, tales como un alquilenglicol y un alcohol alquílico con de 5 a 20 átomos de carbono. Además, también se pueden incluir un ácido inorgánico y/o ácido orgánico. Además, el acelerador de reticulación básico basado en aminas secundarias y el ácido inorgánico y/o ácido orgánico pueden formar una sala y, adicionalmente, pueden formar un complejo con alquilenglicol.

45 **[0088]** En el caso del mezclado en el acelerador de reticulación básico, la cantidad en la composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención es, preferentemente, de 0,1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente de 0,2 a 15 partes en peso, todavía más preferentemente de 0,5 a 10 partes en peso.

50 **[0089]** Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable producida con el método de la presente invención contiene preferentemente, además, una fibra discontinua orgánica.

55 **[0090]** La fibra discontinua orgánica no presenta limitaciones en particular siempre que sea un material orgánico fibroso que tenga una longitud de fibra media de 0,1 a 12 mm. Obsérvese que la longitud de fibra media de la fibra discontinua orgánica se puede hallar, por ejemplo, sacando una fotografía con el uso de un microscopio óptico, midiendo las longitudes de 100 fibras discontinuas seleccionadas aleatoriamente en la fotografía obtenida, y calculando la media aritméticas de las mismas. Si la longitud de fibra media se encuentra en el intervalo anterior, es posible elevar adecuadamente el esfuerzo de tracción del caucho reticulado obtenido al mismo tiempo que se evita eficazmente una caída de la dispersabilidad en la composición de caucho de nitrilo reticulable debido al entrelazado de las fibras discontinuas. La longitud de fibra media correspondiente a la fibra discontinua orgánica es, preferentemente, de 0,5 a 10 mm, más preferentemente de 0,5 a 6 mm.

[0091] Además, el diámetro de fibra medio de la fibra discontinua orgánica no presenta limitaciones en particular, aunque, preferentemente, es de 0,5 a 100 μm , más preferentemente de 1 a 50 μm , todavía más preferentemente de 2 a 20 μm . Obsérvese que el diámetro de fibra medio de la fibra discontinua orgánica se puede hallar, por ejemplo, sacando

una fotografía con el uso de un microscopio óptico, midiendo los diámetros de las partes más gruesas de 100 fibras discontinuas seleccionadas aleatoriamente en la fotografía obtenida, y calculando la media aritmética de los mismos. Además, la relación de aspecto de la fibra discontinua orgánica ("longitud de fibra media correspondiente a la fibra discontinua orgánica" / "diámetro de fibra medio correspondiente a la fibra discontinua orgánica") no presenta limitaciones en particular, aunque, preferentemente, es de 5 a 1.000, más preferentemente de 50 a 800.

[0092] Como fibra discontinua orgánica usada en la presente invención, pueden mencionarse una fibra natural, tal como algodón y fibra de celulosa de madera; una fibra compuesta por una resina sintética, tal como una poliamida, un poliéster, un alcohol polivinílico, rayón, poli-p-fenilbenzobisoxazol, polietileno, polipropileno, poliariolato, poliimida, sulfuro de polifenileno, poliéter éter cetona, ácido poliláctico, policaprolactona, succinato de polibutileno y un polímero basado en flúor; etcétera. También entre estos, puesto que el efecto de la adición resulta mucho más significativo, se usa preferentemente una fibra discontinua compuesta por una resina sintética. Es más preferible el uso de una fibra discontinua compuesta por poliamida.

[0093] Como poliamida, pueden mencionarse una poliamida alifática, tal como policapramida, ácido poli- ω -aminoheptanoico, ácido poli- ω -aminononoico, poliundecanoamida, polietilendiamina adipamida, politetrametilen dipamida, polihexametilen adipamida, polihexametilen sebacamida, polihexametilen dodecamida, polioctametilen adipamida y polidecametilen adipamida; una poliamida aromática (aramida), tal como poli-p-fenilentereftalamida (nombre de producto "Kevlar", realizado por Toray Dupont), poli-m-fenilenoisofaltamida (nombre de producto "Conex", realizado por Teijin Technoproducts), co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilentereftalamida (nombre de producto "Technora", realizado por Teijin Technoproducts), poli-m-xililen adipamida, poli-m-xililen pimeramida, poli-m-xililen acelamida, poli-p-xililen acelamida, y poli-p-xililen decanamida; etcétera. También entre estos, desde el punto de vista de poder mejorar adicionalmente el caucho reticulado obtenido en cuanto a esfuerzo de tracción, es preferible una poliamida aromática, es decir, aramida, son más preferibles la poli-p-fenilen tereftalamida, la poli-m-fenilen isofaltamida y la co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilen tereftalamida, y es particularmente preferible la co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilen tereftalamida.

[0094] Es decir, como fibra discontinua compuesta por una poliamida, es preferible una fibra discontinua de aramida, son más preferibles una fibra discontinua de poli-p-fenilen tereftalamida, una fibra discontinua de poli-m-fenilen isofaltamida, y una fibra discontinua de co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilen tereftalamida, y es particularmente preferible una fibra discontinua de co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilen tereftalamida.

[0095] Obsérvese que la fibra discontinua orgánica puede ser una fibra troceada (fibra cortada) en cuanto a su forma o puede tener una forma de pulpa con fibrillas. Además, la misma se puede tratar de varias maneras con un agente adhesivo de base epoxi, un agente adhesivo basado en isocianato, un látex/resina de resorcina-formaldehído, etcétera.

[0096] En la composición de caucho de nitrilo reticulable producida con el método de la presente invención, la cantidad de la fibra discontinua orgánica es, preferentemente, de 0,5 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente de 1 a 50 partes en peso, todavía más preferentemente de 1 a 30 partes en peso. Haciendo que la cantidad de la fibra discontinua orgánica se sitúe en el intervalo anterior, es posible mejorar adecuadamente el esfuerzo de tracción del caucho reticulado obtenido al mismo tiempo que se consigue que la procesabilidad en el momento del amasamiento sea excelente.

[0097] Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable producida con el método de la presente invención puede tener mezclados en ella otros agentes de composición que se usan habitualmente en el campo del procesado del caucho. En calidad de dichos agentes de composición, pueden mencionarse, por ejemplo, un agente de refuerzo, una sustancia de carga, un fotoestabilizador, un agente contra la reticulación prematura (*scorch*), un plastificante, un adyuvante de procesado, un agente de deslizamiento, un agente de pegajosidad, un lubricante, un retardante de llama, y aceptor de ácido, un agente antifúngico, un agente antiestático, un agente colorante, un agente de acoplamiento de silano, un adyuvante de reticulación, un agente de co-reticulación, un acelerador de la reticulación, un retardante de la reticulación, un agente de espumación, etcétera. Como cantidades de estos agentes de composición, pueden utilizarse adecuadamente cantidades acordes a los fines de su inclusión.

[0098] El plastificante no presenta limitaciones en particular, aunque puede usarse un plastificante basado en ácido trimelítico o un plastificante basado en un éster de un éter, etcétera. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse el trimelitato de tri-2-etilhexilo, el éster isononílico de ácido trimelítico, el adipato de bis[2-(2-butoxi)etilo], el diheptanoato, el di-2-etilhexanoato, el didecanoato, etcétera. Estos se pueden usar en forma de tipos individuales solos o en forma de dos tipos o más combinados.

[0099] Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable producida con el método de la presente invención puede contener caucho diferente al caucho de nitrilo altamente saturado (A) antes mencionado en la medida en la que no degrade los efectos ventajosos de la presente invención.

[0100] En calidad del caucho mencionado pueden mencionarse el caucho acrílico, el caucho de copolímero de etileno-ácido acrílico, el caucho de copolímero de estireno-butadieno, el caucho de polibutadieno, el caucho de copolímero de

etileno-propileno, el caucho de copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, el caucho de epiclohidrina, el fluoro caucho, el caucho de uretano, el caucho de cloropreno, el caucho de silicona, el caucho natural, el caucho de poliisopreno, etcétera.

5 **[0101]** Cuando se pone en mezcla caucho diferente al caucho de nitrilo altamente saturado (A), la cantidad en la composición de caucho de nitrilo reticulable es, preferentemente, de 30 partes en peso o inferior con respecto a 100 partes en peso del caucho de nitrilo altamente saturado (A), más preferentemente 20 partes en peso o menos, todavía más preferentemente 10 partes en peso o menos.

10 **[0102]** Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable producida con el método de la presente invención se prepara mezclando los ingredientes anteriores en un sistema preferentemente no acuoso. El método de preparación de la composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención no tiene limitaciones en particular, aunque la composición habitualmente se puede preparar mezclando los ingredientes que no sean el agente de reticulación e ingredientes que sean inestables con respecto al calor, tales como el agente de co-reticulación, etcétera, por medio de una máquina de mezclado, tal como un mezclador Bambury, un entremezclador, o una amasadora para el amasamiento principal, y a continuación transfiriendo la mezcla a rodillos abiertos, etcétera, para adicionar el agente de reticulación y los ingredientes que sean inestables con respecto al calor, tales como el agente de co-reticulación, etcétera, para un amasamiento secundario. Obsérvese que el amasamiento principal se lleva a cabo habitualmente a entre 10 y 200°C, preferentemente entre 30 y 180°C de temperatura, durante de 1 minuto a 1 hora, preferentemente de 1 minuto a 30 minutos, mientras que el amasamiento secundario se lleva a cabo habitualmente a entre 10 y 90°C, preferentemente entre 20 y 60°C de temperatura, durante de 1 minuto a 1 hora, preferentemente de 1 minuto a 30 minutos.

25 **[0103]** La composición de caucho de nitrilo reticulable así obtenida, producida con el método de la presente invención, tiene una viscosidad Mooney del compuesto (ML₁₊₄, 100°C) de preferentemente 10 a 200, más preferentemente de 40 a 140, todavía más preferentemente de 50 a 100, y su procesabilidad es excelente.

Caucho reticulado

30 **[0104]** El caucho reticulado producido con el método de la presente invención es tal que se obtiene mediante reticulación de la composición de caucho de nitrilo reticulable antes mencionada, producida con el método de la presente invención.

35 **[0105]** El caucho reticulado producido con el método de la presente invención se puede producir usando la composición de caucho de nitrilo reticulable de la presente invención, usando una máquina conformadora que se corresponde con la forma deseada, por ejemplo, una extrusora, una máquina de moldeo por inyección, una prensa, rodillos, etcétera, para la conformación, aplicando calentamiento para provocar una reacción de reticulación y fijando, así, la forma como producto reticulado. En este caso, es posible formar el caucho, a continuación reticularlo y es posible reticularlo simultáneamente con la conformación. La temperatura de conformación es habitualmente de 10 a 200°C, preferentemente de 25 a 120°C. La temperatura de reticulación es habitualmente de 100 a 200°C, preferentemente de 130 a 190°C, mientras que el tiempo de reticulación es habitualmente de 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 2 minutos a 1 hora.

45 **[0106]** Además, en función de la forma, el tamaño, etcétera, del producto reticulado, en ocasiones, incluso si la superficie está reticulada, la parte interior no queda suficientemente reticulada, por lo que es posible calentar adicionalmente el caucho con vistas a una reticulación secundaria.

50 **[0107]** Como método de calentamiento, se puede seleccionar adecuadamente un método general que se use para la reticulación del caucho, tal como calentamiento de prensas, calentamiento con vapor, calentamiento en horno, y calentamiento por aire caliente.

[0108] El caucho reticulado así obtenido, producido con el método de la presente invención, es tal que se obtiene por reticulación de la composición de caucho de nitrilo reticulable antes mencionada, producida con el método de la presente invención, y es excelente en cuanto a esfuerzo de tracción.

55 **[0109]** Por lo tanto, el caucho reticulado producido con el método de la presente invención, aprovechando dicha característica, se puede usar para diversos elementos de sellado, tales como juntas tóricas, empaquetaduras, diafragmas, retenes de aceite, retenes de ejes, retenes de cojinetes, retenes para cabezas de pozos, retenes para compresores de aire, retenes para sellado en freón o fluorohidrocarburos o dióxido de carbono el cual se usa para compresores de dispositivos de refrigeración en relación con aparatos de aire acondicionado o máquinas frigoríficas de sistemas de aire acondicionado, retenes para sellado en dióxido de carbono supercrítico o dióxido de carbono subcrítico el cual se usa para los medios de limpieza en la limpieza de precisión, retenes para dispositivos de rodillos (cojinetes de rodillos, conjuntos de cubos en automoción, bombas de agua en automoción, dispositivos de guías lineales y husillos de bolas, etcétera), válvulas y asientos de válvulas, BOP (dispositivos contra reventones), y depósitos; varios tipos de juntas, tales como juntas de colectores de admisión que se fijan en las piezas de conexión de colectores de admisión y

culatas de cilindros, juntas de culatas de cilindros que se fijan en las partes en las piezas de conexión de bloques de cilindros y culatas de cilindros, juntas para tapas de balancines las cuales se fijan en piezas de conexión de tapas de balancines y culatas de cilindros, juntas para cárteres de aceite, que se fijan en piezas de conexión de cárteres de aceite y bloques de cilindros o cajas de transmisión, juntas aplicables en separadores de celdas de combustible, que se fijan entre pares de cajas abarcando celdas unitarias provistas de electrodos positivos, placas electrolíticas y electrodos negativos, y juntas aplicables en tapas superiores para unidades de disco duro; varios tipos de rodillos, tales como rodillos aplicables en impresión, rodillos aplicables en la producción de hierro, rodillos aplicables en la fabricación de papel, rodillos aplicables en la industria, y rodillos aplicables en equipos de oficina; varios tipos de correas, tales como correas planas (correas planas con núcleo pelicular, correas planas con tensores, correas planas laminadas, correas planas de un solo tipo, etcétera), correas en V (correas en V forradas, correas en V de bajo perfil, etcétera), correas acanaladas en V (correas acanaladas en V simples, correas acanaladas en V dobles, una correa acanalada en V, forrada, correas acanaladas en V con respaldo de caucho, correas acanaladas en V *top cog*, etcétera), correas aplicables en CVT, correas de sincronización, correas dentadas, y cintas transportadoras; varios tipos de mangueras, tales como mangueras de combustible, mangueras para turbo, mangueras de aceite, mangueras para radiadores, mangueras de calefacción, mangueras de agua, mangueras de freno de vacío, mangueras de control, mangueras de aire acondicionado, mangueras de freno, mangueras de dirección asistida, mangueras de aire, mangueras marinas, tubos de subida y líneas de flujo; y varios tipos de capuchones, tales como fuelles de CVJ, fuelles para ejes de transmisión, fuelles para juntas de velocidad constante y fuelles para cremalleras; partes de caucho de elementos atenuadores, tales como materiales de acolchamiento, amortiguadores dinámicos, acoplamientos de caucho, muelles neumáticos, amortiguadores y materiales para forros de embragues; tapas para el polvo, elementos para interiores del automóvil, materiales de fricción, neumáticos, cables forrados, suelas de zapatos, blindajes contra ondas electromagnéticas, agentes adhesivos para placas de circuito impreso flexibles u otros agentes adhesivos, separadores de celdas de combustible y también otras aplicaciones extensas en el campo de la electrónica. También entre estos, puesto que el caucho reticulado de la presente invención resulta particularmente excelente en cuanto a resistencia a la tracción, el mismo es adecuado como correa.

Ejemplos

[0110] A continuación se explicará la presente invención sobre la base de ejemplos más detallados, aunque la presente invención no se limita a estos ejemplos. Obsérvese que, a continuación, el término "partes" se basa en el peso a no ser que se indique particularmente lo contrario. Además, las pruebas y evaluaciones se llevaron a cabo de la manera siguiente.

Índice de yodo

[0111] El índice de yodo del caucho de nitrilo altamente saturado se midió de acuerdo con la JIS K6235.

Índice de plasticidad

[0112] Los índices de plasticidad η_1 y η_2 de la composición de caucho de nitrilo se midieron usando una muestra aplicable para medición del índice de plasticidad η_1 y una muestra aplicable para la medición del índice de plasticidad η_2 con un "PLASTÍMETRO RÁPIDO P14VT" ("RAPID PLASTIMETER P14VT" (fabricado por Wallace)) como dispositivo de medición de acuerdo con la JIS K6300-3. Además, la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) se calculó usando los índices de plasticidad η_1 y η_2 obtenidos como resultado de la medición.

Capacidad de extrusión capilar

[0113] La composición de caucho de nitrilo se evaluó en relación con su fluidez usando un reómetro capilar para caucho (nombre del producto "Rubber Capillary Rheometer", fabricado por Goettfert). Específicamente, la temperatura del pistón se fijó a 100°C, la temperatura de la cámara se fijó a 100°C, la composición de caucho de nitrilo se cargó y se precalentó durante 3 minutos, a continuación se usó el pistón para extruir la composición por medio de 200 bares de presión y se midió la cantidad de extrusión (mm³) después de 60 segundos. Cuanto mayor sea la cantidad de extrusión en este momento, mejor se podrá determinar la procesabilidad (fluidez).

Contenido de compuesto de fenol alquilado en la composición de caucho de nitrilo

[0114] De acuerdo con la JIS K6229, la composición de caucho de nitrilo se extrajo sobre metanol. Además, el producto extraído obtenido se disolvió en cloroformo, a continuación, tomando como referencia la JIS K0114 y la JIS K6231, se usó una cromatografía de gases para medir el área de los picos y se usó el método de la curva de calibración para medir el contenido del compuesto de fenol alquilado en la composición de caucho de nitrilo (es decir, la relación de contenido de compuesto de fenol alquilado con respecto al total de caucho de nitrilo altamente saturado y compuesto de fenol alquilado). Como cromatógrafo de gases, se usaron un GC-2010 (fabricado por Shimadzu Corporation) con detector del tipo ionización con llama de hidrógeno y una columna Zebron ZB de 130 m x 0,25 mm x 0,3 µm. Obsérvese

que, para el Ejemplo de Producción 9, en lugar del contenido del compuesto de fenol alquilado, se midió el contenido de la N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina.

Propiedades físicas en el estado original (esfuerzo de tracción al 20%)

[0115] La composición de caucho de nitrilo reticulable se colocó en un molde con 15 cm de vertical, 15 cm de horizontal y 0,2 cm de profundidad, y se conformó por presión a 170°C durante 20 minutos mientras se comprimía con una presión de 10 MPa para obtener un caucho reticulado con forma de lámina. El caucho reticulado con forma de lámina obtenido se troqueló con un perfil de tipo halterio n.º 3. Además, la probeta obtenida se usó para medir la resistencia a la tracción al 20% del caucho reticulado basándose en la JIS K6251.

Ejemplo de producción 1 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-1))

[0116] En un reactor, se disolvieron 0,2 partes de carbonato de sodio en 200 partes de agua de intercambio iónico. A esto se le adicionaron 2,25 partes de un jabón potásico de ácido graso (sal potásica de ácido graso) para preparar una solución acuosa de jabón. Además, a esta solución acuosa de jabón, se cargaron sucesivamente 38 partes de acrilonitrilo y 0,45 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, y a continuación se cargaron 62 partes de 1,3-butadieno. Seguidamente, el interior del reactor se mantuvo a 5°C y se cargaron 0,1 parte de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) y cantidades adecuadas de un agente reductor y un agente quelante, y se inició la reacción de polimerización. Además, cuando la tasa de conversión polimérica llegó al 80%, se adicionaron 0,05 partes de una solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) de concentración al 10% y 0,05 partes de N-isopropilhidroxilamina (terminador de polimerización) para detener la reacción de polimerización, a continuación se adicionaron 0,4 partes de un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol y se usó un evaporador rotatorio a una temperatura de 60°C con agua para eliminar los monómeros residuales y obtener un látex de un caucho de nitrilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente el 25% en peso). Obsérvese que el látex obtenido tenía un pH de 9,6.

[0117] Seguidamente, al anterior látex obtenido, se le adicionó una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad correspondiente al 3% en peso del contenido de caucho de nitrilo en el anterior látex obtenido, y el resultado se agitó para coagular el látex, a continuación este se lavó con agua mientras se filtraba, y a continuación se secó al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener un caucho de nitrilo. Además, el caucho de nitrilo obtenido se disolvió en acetona a una concentración del 12% en peso. Este se colocó en una autoclave. Al caucho de nitrilo se le adicionó un catalizador de paladio-sílice en una cantidad de 600 ppm en peso y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 3,0 MPa para obtener, así, una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-1) que contenía un caucho de nitrilo altamente saturado (A-1) y un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol.

[0118] Además, parte de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida se sacó, se vertió en una cantidad grande de agua para conseguir que la misma se coagulase, se filtró, y se secó para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-1) sólida. La composición del caucho de nitrilo altamente saturado (A-1) contenido en la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida era del 36% en peso de unidades de acrilonitrilo y del 74% en peso de unidades de butadieno (incluyendo la parte saturada), el índice de yodo fue de 8, y la viscosidad Mooney del polímero (ML₁₊₄, 100°C) era de 63. Parte de la composición de caucho de nitrilo sólida (a-1) obtenida se convirtió en la "muestra aplicable para la medición del índice de plasticidad η_1 ".

[0119] Además, aparte de lo anterior, la parte restante de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida se mezcló con agua que contenía un emulsionante compuesto por oleato potásico y se separó con vapor por *stripping* para eliminar la acetona y obtener, así, una dispersión acuosa de una composición de caucho de nitrilo (a-1). Además, la dispersión acuosa de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida se almacenó a 70°C durante 7 días. Además, a la dispersión acuosa tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días, se le adicionaron dos volúmenes de metanol para coagular la misma, a continuación el resultado se filtró y se extrajo el sólido (grumos). Estos se secaron al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-1) después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días. Además, parte de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días, se usó para evaluar la capacidad de extrusión capilar de acuerdo con el método anterior, y, por separado, se muestreó una parte de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días para convertirla en la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 ". Además, la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 " y la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 " anteriormente obtenidas se usaron para medir la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 y el índice de plasticidad η_1 de acuerdo con el método anterior.

Ejemplo de producción 2 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-2))

[0120] En un reactor, 0,2 partes de carbonato de sodio se disolvieron en 200 partes de agua de intercambio iónico. A esto, se le adicionaron 2,25 partes de un jabón potásico de ácido graso (sal potásica de ácido graso) para preparar una

solución acuosa de jabón. Además, en esta solución acuosa de jabón, se cargaron 13 partes de acrilonitrilo, 29 partes de acrilato de n-butilo, y 0,45 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, y a continuación se cargaron 21 partes de 1,3-butadieno. Seguidamente, el interior del reactor se mantuvo a 5°C y se cargaron 0,1 parte de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) y cantidades adecuadas de un agente reductor y un agente quelante, y se inició la reacción de polimerización. Además, cuando la tasa de conversión polimérica llegó al 60%, se adicionaron 12 partes de acrilonitrilo y 25 partes de 1,3-butadieno. Además, cuando la tasa de conversión polimérica llegó al 85%, se adicionaron 0,05 partes de una solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) de concentración al 10% y 0,05 partes de N-isopropilhidroxilamina (terminador de polimerización) para detener la reacción de polimerización, a continuación se adicionaron 0,45 partes de un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol y se usó un evaporador rotatorio a una temperatura de 60°C con agua para eliminar los monómeros residuales y obtener un látex de un caucho de nitrilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente el 25% en peso). Obsérvese que el látex obtenido tenía un pH de 10,1.

[0121] Seguidamente, al látex obtenido anterior, se le adicionó una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad correspondiente al 3% en peso del contenido de caucho de nitrilo en el látex obtenido anterior, y el resultado se agitó para coagular el látex, a continuación este se lavó con agua mientras se filtraba, y a continuación se secó al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener un caucho de nitrilo. Además, el caucho de nitrilo obtenido se disolvió en acetona a una concentración del 12% en peso. Este se colocó en una autoclave. Al caucho de nitrilo se le adicionó un catalizador de paladio-sílice en una cantidad de 500 ppm en peso y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 3,0 MPa para obtener, así, una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-2) que contenía un caucho de nitrilo altamente saturado (A-2) y un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol.

[0122] Además, parte de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-2) obtenida se extrajo, se vertió en una gran cantidad de agua para conseguir que la misma coagulase, se filtró y se secó para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-2) sólida. La composición del caucho de nitrilo altamente saturado (A-2) contenido en la composición de caucho de nitrilo (a-2) obtenida fue del 26,2% en peso de unidades de acrilonitrilo, el 29,3% en peso de unidades de acrilato de n-butilo, y el 44,5% en peso de unidades de butadieno (incluyendo la parte saturada), el índice de yodo fue de 15, y la viscosidad Mooney del polímero (ML₁₊₄, 100°C) fue de 68. Parte de la composición de caucho de nitrilo (a-2) sólida obtenida se convirtió en la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 ".

[0123] Además, de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, aparte de lo anterior, la parte restante de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-2) obtenida se usó para obtener la dispersión acuosa de la composición de caucho de nitrilo (a-2), y esta se almacenó a 70°C durante 7 días. Además, a la dispersión acuosa tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días, se adicionaron dos volúmenes de metanol para coagular la misma, a continuación el resultado se filtró y el sólido (grumos) se extrajo. Estos se secaron al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-2) tras almacenamiento a 70°C durante 7 días. Además, parte de la composición de caucho de nitrilo (a-2) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días se usó para evaluar la capacidad de extrusión capilar de acuerdo con el método anterior, y, por separado, se muestreó una parte de la composición de caucho de nitrilo (a-2) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días para convertirla en la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 ". Además, la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 " y la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 " antes obtenidas se usaron para medir la diferencia ($\eta_2-\eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 y el índice de plasticidad η_1 de acuerdo con el método anterior.

Ejemplo de producción 3 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-3))

[0124] En un reactor, se cargaron sucesivamente 180 partes de agua de intercambio iónico, 25 partes de una solución acuosa de dodecilbenceno sulfonato sódico con una concentración al 10% en peso, 37 partes de acrilonitrilo, 6 partes de maleato de mono-n-butilo, y 0,5 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, y a continuación se cargaron 57 partes de 1,3-butadieno. El reactor se mantuvo a 5°C, se cargó 0,1 parte de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización), y la mezcla se agitó mientras se continuaba con una reacción de polimerización durante 16 horas. Seguidamente, se adicionó 0,1 parte de una solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) con una concentración del 10% en peso, para detener la reacción de polimerización, y a continuación se adicionaron 0,25 partes de un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilenbis(4-metil-6-tert-butilfenol). Seguidamente, se usó un evaporador rotatorio a temperatura de 60°C con agua para eliminar los monómeros residuales y obtener un látex de un caucho de nitrilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente el 30% en peso). Obsérvese que el látex obtenido tenía un pH de 3,0.

[0125] Seguidamente, en una autoclave, se cargaron el látex y un catalizador de paladio (solución de acetona acetato de paladio al 1% en peso y mismo peso de agua de intercambio iónico mezcladas juntas) de manera que el contenido de platino resultó de 1.000 ppm en peso con respecto al peso seco del caucho contenido en el látex. Estos se hicieron reaccionar bajo una presión de nitrógeno a 3 MPa y una temperatura de 50°C durante 6 horas con vistas a la

hidrogenación con el fin de obtener una dispersión acuosa de una composición de caucho de nitrilo (a-3) que contenía un caucho de nitrilo altamente saturado (A-3) y un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol).

5 **[0126]** Además, parte de la solución acuosa de la composición de caucho de nitrilo (a-3) obtenida se extrajo, se
adicionaron 2 volúmenes de metanol para coagular la misma, a continuación el resultado se filtró y el sólido (grumos) se
extrajo. Los mismos se secaron al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener, así, una composición de caucho de
nitrilo (a-3). La composición de caucho de nitrilo altamente saturado (A-3) contenido en la composición de caucho de
nitrilo (a-3) obtenida fue del 35,6% en peso de unidades de acrilonitrilo, al 59,0% en peso de unidades de butadieno
10 (incluyendo la parte saturada), y el 5,4% en peso de unidades de maleato de mono-n-butilo, el índice de yodo fue de 8,
el contenido de grupos carboxilo fue $3,1 \times 10^{-2}$ ephr, y la viscosidad Mooney del polímero (ML₁₊₄, a 100°C) fue de 49.
Parte de la composición de caucho de nitrilo (a-3) sólida obtenida se convirtió en la "muestra aplicable en la medición
del índice de plasticidad η_1 ".

15 **[0127]** Además, aparte de lo anterior, la parte restante de la solución acuosa de la composición de caucho de nitrilo (a-
3) obtenida se almacenó a 70°C durante 7 días. Además, a la dispersión acuosa después del almacenamiento a 70°C
durante 7 días, se le adicionaron dos volúmenes de metanol para coagular la misma, a continuación el resultado se filtró
y se extrajo el sólido (grumos). Estos se filtraron al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener, así, una composición de
caucho de nitrilo (a-3) después del almacenamiento a 70°C durante 7 días. Además, parte de la composición de caucho
20 de nitrilo (a-3) obtenida después del almacenamiento a 70°C durante 7 días se usó para evaluar la capacidad de
extrusión capilar de acuerdo con el método anterior, y por separado se muestreó parte de la composición de caucho de
nitrilo (a-3) obtenida después del almacenamiento a 70°C durante 7 días para convertir la misma en la "muestra
aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 ". Además, la "muestra aplicable en la medición del índice de
plasticidad η_1 " y la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 " antes obtenidas se usaron para medir
25 la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 y el índice de plasticidad η_1 de acuerdo con el método anterior.

Ejemplo de producción 4 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-4))

30 **[0128]** Excepto por la adición, en lugar de 0,4 partes de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, de 0,13 partes de 2,2'-metilénbis(4-
metil-6-tert-butilfenol) como compuesto de fenol alquilado (B) después de detener la reacción de polimerización, se llevó
a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 1 para obtener una solución de una composición de
caucho de nitrilo (a-4) que contenía el caucho de nitrilo altamente saturado (A-1) y el compuesto de fenol alquilado (B)
formado por 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol), y se llevó a cabo el mismo procedimiento para almacenarlo a 70°C
durante 7 días y medirlo.

Ejemplo de producción 5 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-5))

40 **[0129]** Excepto por la adición, en lugar de 0,25 partes de 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol), de 0,4 partes de 2,6-di-
tert-butil-4-metilfenol como compuesto de fenol alquilado (B) después de detener la reacción de polimerización, se llevó
el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 3 para obtener una dispersión acuosa de una composición de
caucho de nitrilo (a-5) que contenía el caucho de nitrilo altamente saturado (A-3) y el compuesto de fenol alquilado (B)
formado por 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, y se llevó a cabo el mismo procedimiento para almacenarlo a 70°C durante 7
días y medirlo.

Ejemplo de producción 6 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-6))

45 **[0130]** Excepto por que no se adicionaron 0,25 partes del compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-
metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol) después de detener la reacción de polimerización, se llevó a cabo el mismo
procedimiento que en el Ejemplo de Producción 3 para obtener una dispersión acuosa de una composición de caucho
de nitrilo (a-6) que contenía el caucho de nitrilo altamente saturado (A-3) y se llevó a cabo el mismo procedimiento para
50 almacenarlo a 70°C durante 7 días y medirlo.

Ejemplo de producción 7 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-7))

55 **[0131]** Excepto por que no se adicionaron 0,4 partes del compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,6-di-tert-butil-4-
metil-fenol después de detener la reacción de polimerización, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo
de Producción 1 para obtener una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-7) que contenía el caucho de
nitrilo altamente saturado (a-1) y se llevó a cabo el mismo procedimiento para almacenarlo a 70°C durante 7 días y
medirlo.

Ejemplo de producción 8 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-8))

60 **[0132]** Excepto por que no se adicionaron 0,45 partes del compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,6-di-tert-butil-
4-metil-fenol después de detener la reacción de polimerización, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el

Ejemplo de Producción 2 para obtener una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-8) que contenía el caucho de nitrilo altamente saturado (A-2) y se llevó a cabo el mismo procedimiento para almacenarlo a 70°C durante 7 días y medirlo.

5 **Ejemplo de producción 9 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-9))**

[0133] En un reactor, se disolvieron 0,2 partes de carbonato de sodio en 200 partes de agua de intercambio iónico. A esto, se le adicionaron 2,25 partes de un jabón potásico de ácido graso (sal potásica de ácido graso) para preparar una solución acuosa de jabón. Además, en esta solución acuosa de jabón, se cargaron sucesivamente 38 partes de acrilonitrilo y 0,45 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, y a continuación se cargaron 62 partes de 1,3-butadieno. Seguidamente, el interior del reactor se mantuvo a 5°C y se cargaron 0,1 parte de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) y cantidades adecuadas de un agente reductor y un agente quelante, y se inició la reacción de polimerización. Además, cuando la tasa de conversión polimérica llegó al 80%, se adicionaron 0,05 partes de una solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) de concentración al 10% y 0,05 partes de N-isopropilhidroxilamina (terminador de polimerización) para detener la reacción de polimerización, a continuación se adicionaron 0,45 partes de una N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina y se usó un evaporador rotatorio a una temperatura de 60°C con agua para eliminar los monómeros residuales y obtener un látex de un caucho de nitrilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente el 25% en peso).

[0134] Seguidamente, al anterior látex obtenido, se le adicionó una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad correspondiente al 3% en peso del contenido de caucho de nitrilo en el anterior látex obtenido, y el resultado se agitó para coagular el látex, a continuación este se lavó con agua mientras se filtraba, y a continuación se secó al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener un caucho de nitrilo. Además, el caucho de nitrilo obtenido se disolvió en acetona a una concentración del 12% en peso. Este se colocó en una autoclave. Al caucho de nitrilo se le adicionó un catalizador de paladio-silice en una cantidad de 500 ppm en peso y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 3,0 MPa para obtener, así, una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-9) que contenía un caucho de nitrilo altamente saturado (A-4) y N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina.

[0135] Además, parte de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-9) obtenida se sacó, se vertió en una cantidad grande de agua para conseguir que la misma se coagulase, se filtró, y se secó para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-9) sólida. La composición del caucho de nitrilo altamente saturado (A-4) contenido en la composición de caucho de nitrilo (a-9) obtenida era del 36% en peso de unidades de acrilonitrilo y del 74% en peso de unidades de butadieno (incluyendo la parte saturada), el índice de yodo fue de 13, y la viscosidad Mooney del polímero (ML₁₊₄, 100°C) era de 83. Parte de la composición de caucho de nitrilo sólida (a-9) obtenida se convirtió en la "muestra aplicable para la medición del índice de plasticidad η_1 ".

[0136] Además, de la misma manera que el Ejemplo de Producción 1, aparte de lo anterior, la parte restante de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-9) obtenida se usó para obtener la dispersión acuosa de la composición de caucho de nitrilo (a-9) y esta se almacenó a 70°C durante 7 días. Además, a la dispersión acuosa tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días, se le adicionaron dos volúmenes de metanol para coagular la misma, a continuación el resultado se filtró y se extrajo el sólido (grumos). Estos se secaron al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-9) después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días. Además, parte de la composición de caucho de nitrilo (a-9) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días, se usó para evaluar la capacidad de extrusión capilar de acuerdo con el método anterior, y, por separado, se muestreó una parte de la composición de caucho de nitrilo (a-9) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días para convertirla en la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 ". Además, la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 " y la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 " anteriormente obtenidas se usaron para medir la diferencia ($\eta_2-\eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 y el índice de plasticidad η_1 de acuerdo con el método anterior.

Ejemplo de producción 10 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-10))

[0137] En un reactor, 0,2 partes de carbonato de sodio se disolvieron en 200 partes de agua de intercambio iónico. A esto, se le adicionaron 2,25 partes de un jabón potásico de ácido graso (sal potásica de ácido graso) para preparar una solución acuosa de jabón. Además, en esta solución acuosa de jabón, se cargaron sucesivamente 38 partes de acrilonitrilo y 0,45 partes de t-dodecilmercaptano (regulador del peso molecular). El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, y a continuación se cargaron 62 partes de 1,3-butadieno. Seguidamente, el interior del reactor se mantuvo a 5°C y se cargaron 0,1 parte de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización) y cantidades adecuadas de un agente reductor y un agente quelante, y se inició la reacción de polimerización. Además, cuando la tasa de conversión polimérica llegó al 80%, se adicionaron 0,05 partes de una solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) de concentración al 10% para detener la reacción de polimerización, a continuación se adicionaron 0,1 parte de un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilbis(4-metil-6-tert-butilfenol) y se

usó un evaporador rotatorio a una temperatura de 60°C con agua para eliminar los monómeros residuales y obtener un látex de un caucho de nitrilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente el 25% en peso).

5 **[0138]** Seguidamente, al látex obtenido anterior, se le adicionó una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad correspondiente al 3% en peso del contenido de caucho de nitrilo en el látex obtenido anterior, y el resultado se agitó para coagular el látex, a continuación este se lavó con agua mientras se filtraba, y a continuación se secó al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener un caucho de nitrilo. Además, el caucho de nitrilo obtenido se disolvió en acetona a una concentración del 12% en peso. Este se colocó en una autoclave. Al caucho de nitrilo se le adicionó un catalizador de paladio-sílice en una cantidad de 500 ppm en peso y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación bajo 10 una presión de hidrógeno de 3,0 MPa para obtener, así, una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-10) que contenía un caucho de nitrilo altamente saturado (A-5) y un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol).

15 **[0139]** Además, parte de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-10) obtenida se extrajo, se vertió en una gran cantidad de agua para conseguir que la misma coagulase, se filtró y se secó para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-10) sólida. La composición del caucho de nitrilo altamente saturado (A-5) contenido en la composición de caucho de nitrilo (a-10) obtenida fue del 36% en peso de unidades de acrilonitrilo y el 74% en peso de unidades de butadieno (incluyendo la parte saturada), el índice de yodo fue de 13, y la viscosidad Mooney del polímero (ML₁₊₄, 100°C) fue de 83. Parte de la composición de caucho de nitrilo (a-10) sólida obtenida se convirtió en la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 ". 20

[0140] Además, de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, aparte de lo anterior, la parte restante de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-10) obtenida se usó para obtener la dispersión acuosa de la composición de caucho de nitrilo (a-10), y esta se almacenó a 70°C durante 7 días. Además, a la dispersión acuosa tras 25 el almacenamiento a 70°C durante 7 días, se adicionaron dos volúmenes de metanol para coagular la misma, a continuación el resultado se filtró y el sólido (grumos) se extrajo. Estos se secaron al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-10) tras almacenamiento a 70°C durante 7 días. Además, parte de la composición de caucho de nitrilo (a-10) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días se usó para evaluar la capacidad de extrusión capilar de acuerdo con el método anterior, y, por separado, se muestreó una parte de 30 la composición de caucho de nitrilo (a-10) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días para convertirla en la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 ". Además, la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 " y la "muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 " antes obtenidas se usaron para medir la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 y el índice de plasticidad η_1 de acuerdo con el método anterior. 35

Ejemplo de producción 11 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-11))

[0141] En un reactor, 0,2 partes de carbonato de sodio se disolvieron en 200 partes de agua de intercambio iónico. A esto, se le adicionaron 2,25 partes de un jabón potásico de ácido graso (sal potásica de ácido graso) para preparar una 40 solución acuosa de jabón. Además, en esta solución acuosa de jabón, se cargaron 13 partes de acrilonitrilo, 29 partes de acrilato de n-butilo y 0,45 partes de regulador del peso molecular. El gas en el interior se sustituyó con nitrógeno tres veces, y a continuación se cargaron 21 partes de 1,3-butadieno. Seguidamente, el interior del reactor se mantuvo a 5°C y se cargaron 0,5 partes de hidroperóxido de cumeno (iniciador de polimerización), una cantidad adecuada de un agente reductor, y un agente quelante, y la mezcla se agitó mientras se continuaba con una reacción de polimerización de 8 45 horas. Obsérvese que, en el presente ejemplo de producción, se hizo que la cantidad del agente quelante cargado fuese una cantidad de 50 veces la cantidad cargada en el Ejemplo de Producción 1 (1,2 partes convertidas en metal (en peso de metal)). Seguidamente, se adicionaron 0,2 partes de una solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) a una concentración del 10% en peso y 0,3 partes de N-isopropilhidroxilamina (terminador de polimerización) para detener la reacción de polimerización, a continuación se adicionaron 0,4 partes del compuesto de 50 fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol), a continuación se cargó una cantidad adecuada del regulador de pH, se consiguió que el pH fuese de 4, y se usó un evaporador rotatorio de 70°C de temperatura con agua para eliminar los monómeros residuales con el fin de obtener un látex de un caucho de nitrilo (concentración de contenido sólido de aproximadamente el 30% en peso).

55 **[0142]** Seguidamente, al látex obtenido anterior, se le adicionó una solución acuosa de sulfato de aluminio en una cantidad correspondiente al 3% en peso del contenido de caucho de nitrilo en el látex obtenido anterior, y el resultado se agitó para coagular el látex, a continuación este se lavó con agua mientras se filtraba, y a continuación se secó al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener un caucho de nitrilo. Además, el caucho de nitrilo obtenido se disolvió en acetona a una concentración del 12% en peso. Este se colocó en una autoclave. Al caucho de nitrilo se le adicionó un catalizador de paladio-sílice en una cantidad de 500 ppm en peso y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación bajo 60 una presión de hidrógeno de 3,0 MPa para obtener, así, una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-11) que contenía un caucho de nitrilo altamente saturado (A-6) y un compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol).

5 [0143] Además, parte de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-11) obtenida se extrajo, se vertió en una gran cantidad de agua para conseguir que la misma coagulase, se filtró y se secó para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-11) sólida. La composición del caucho de nitrilo altamente saturado (A-6) contenido en la composición de caucho de nitrilo (a-11) obtenida fue del 26,2% en peso de unidades de acrilonitrilo, el 29,3% en peso de unidades de acrilato de n-butilo, y el 44,5% en peso de unidades de butadieno (incluyendo la parte saturada), el índice de yodo fue de 15, y la viscosidad Mooney del polímero (ML₁₊₄, 100°C) fue de 70. Parte de la composición de caucho de nitrilo (a-11) sólida obtenida se designó como “muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 ”.

10 [0144] Además, de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, aparte de lo anterior, la parte restante de la solución de la composición de caucho de nitrilo (a-11) obtenida se usó para obtener la dispersión acuosa de la composición de caucho de nitrilo (a-11), y esta se almacenó a 70°C durante 7 días. Además, a la dispersión acuosa tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días, se adicionaron dos volúmenes de metanol para coagular la misma, a continuación el resultado se filtró y el sólido (grumos) se extrajo. Estos se secaron al vacío a 60°C durante 12 horas para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo (a-11) tras almacenamiento a 70°C durante 7 días. Además, parte de la composición de caucho de nitrilo (a-11) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días se usó para evaluar la capacidad de extrusión capilar de acuerdo con el método anterior, y, por separado, se muestreó una parte de la composición de caucho de nitrilo (a-11) obtenida tras el almacenamiento a 70°C durante 7 días para convertirla en la “muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 ”. Además, la “muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_1 ” y la “muestra aplicable en la medición del índice de plasticidad η_2 ” antes obtenidas se usaron para medir la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 y el índice de plasticidad η_1 de acuerdo con el método anterior.

Ejemplo de producción 12 (producción de la composición de caucho de nitrilo (a-12))

25 [0145] Excepto por el cambio de la cantidad de adición del compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol) después de detener la reacción de polimerización, de 0,13 partes a 3,0 partes, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 4 para obtener una solución de una composición de caucho de nitrilo (a-12) que contenía el caucho de nitrilo altamente saturado (A-1) y el compuesto de fenol alquilado (B) formado por 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol) y se llevó a cabo el mismo procedimiento para almacenarlo a 70°C durante 7 días y medirlo.

[0146] La tabla 1 muestra juntas las composiciones de caucho de nitrilo obtenidas en los ejemplos de producción.

Tabla 1

35

[0147]

Tabla 1

	Ejemplos de producción											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tipo de composición de caucho de nitrilo	(a-1)	(a-2)	(a-3)	(a-4)	(a-5)	(a-6)	(a-7)	(a-8)	(a-9)	(a-10)	(a-11)	(a-12)
Tipo de caucho de nitrilo altamente saturado	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-1)	(A-3)	(A-3)	(A-1)	(A-2)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-1)
Composición de caucho de nitrilo altamente saturado												
Unidades de acrilonitrilo (% peso)	36	26,2	35,6	36	35,6	35,6	36	26,2	36	36	26,2	36
Unidades de butadieno (incluyendo partes saturadas) (% peso)	74	44,5	59	74	59	59	74	44,5	74	74	44,5	74
Unidades de acrilato de n-butilo (% peso)		29,3						29,3			29,3	
Unidades de maleato de mono-n-butilo (% peso)			5,4		5,4	5,4						
Contenido de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol*) (% peso)	0,25	0,39										
contenido de 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol)*) (% peso)			0,09	0,04	0,34					0,04	0,1	2,7
Contenido de N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina*) (% peso)									0,08			
Diferencia de índices de plasticidad (η_{2-71})	2	8	9	10	3	15	18	20	5	14	16	6
Capacidad de extrusión capilar (cantidad de extrusión después de 60 segundos) (mm ³)	3.012	2.830	2.603	2.068	2.543	1.963	1.532	1.433	2.740	1.821	2.406	2.056
*) Cantidad con respecto al 100% peso total de caucho de nitrilo altamente saturado y el mismo												

Ejemplo 1

5 [0148] Usando un mezclador Bambury, se amasaron 100 partes de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1 y 10 partes de fibra discontinua de co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilen tereftalamida (nombre del producto "Technora ZCF T323SB 1 mm", fabricado por Teijin Technoproducts, fibra discontinua de aramida que tiene una longitud de fibra media de 1 mm y un diámetro de fibra medio de 12). Seguidamente, la mezcla se transfirió a unos rodillos y, en la misma, se adicionaron y amasaron 8 partes de producto de 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno al 40% (nombre del producto "Vul Cup 40KE", fabricado por Arkema, agente de reticulación de peróxido orgánico), para obtener, así, una composición de caucho de nitrilo reticulable. Obsérvese que, en el presente ejemplo, como composición de caucho de nitrilo (a-1), se usó una composición obtenida por almacenamiento en estado de dispersión acuosa a 70°C durante 7 días, y a continuación por coagulación (lo mismo para los Ejemplos 2 a 5 y los Ejemplos Comparativos 1 a 8 explicados posteriormente).

15 [0149] Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable obtenida se usó de acuerdo con el método antes mencionado para llevar a cabo una prueba de esfuerzo de tracción del 20%. El resultado se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 2

20 [0150] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-2) obtenida en el Ejemplo de Producción 2, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 3

25 [0151] Usando un mezclador Bambury, se amasaron 100 partes de la composición de caucho de nitrilo (a-3) obtenida en el Ejemplo de Producción 3 y 10 partes de fibra discontinua de co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilen tereftalamida (nombre de producto "Technora ZCF T323SB 1 mm", fabricado por Teijin Technoproducts, fibra discontinua de aramida que tiene una longitud de fibra media de 1 mm y un diámetro de fibra de medio de 12 µm). Seguidamente, la mezcla se transfirió a unos rodillos y, en la misma, se adicionaron y amasaron 6,3 partes de 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano (agente de reticulación de poliamina) y 4 partes de 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeceno-7 (DBU) (nombre de producto "RHENOGRAN XLA-60 (GE2014)", fabricado por RheinChemie, DBU60% (incluyendo también parte que forma una sal dialquildifosfato de cinc), acelerador de reticulación básico) para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable.

35 [0152] Además, la composición de caucho de nitrilo reticulable obtenida se usó para llevar a cabo una prueba de esfuerzo de tracción del 20% de acuerdo con el método antes mencionado. El resultado se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 4

40 [0153] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-4) obtenida en el Ejemplo de Producción 4, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 5

50 [0154] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-3) obtenida en el Ejemplo de Producción 3, de la composición de caucho de nitrilo (a-5) obtenida en el Ejemplo de Producción 5, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 1

55 [0155] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-3) obtenida en el Ejemplo de Producción 3, de la composición de caucho de nitrilo (a-6) obtenida en el Ejemplo de Producción 6, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2

60 [0156] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-7) obtenida en el Ejemplo de Producción 7 y por que no se adicionaron 10 partes de fibra discontinua de co-poli-p-fenilen-3,4'-oxidifenilen tereftalamida, se siguió el mismo procedimiento que en

el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 3

5

[0157] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-7) obtenida en el Ejemplo de Producción 7, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

10

Ejemplo Comparativo 4

[0158] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-7) obtenida en el Ejemplo de Producción 7, de la composición de caucho de nitrilo (a-8) obtenida en el Ejemplo de Producción 8, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 2 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

15

Ejemplo Comparativo 5

[0159] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-9) obtenida en el Ejemplo de Producción 9, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

20

25

Ejemplo Comparativo 6

[0160] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-10) obtenida en el Ejemplo de Producción 10, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

30

Ejemplo Comparativo 7

[0161] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-11) obtenida en el Ejemplo de Producción 11, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

35

Ejemplo Comparativo 8

[0162] Excepto por el uso, en lugar de la composición de caucho de nitrilo (a-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, de la composición de caucho de nitrilo (a-12) obtenida en el Ejemplo de Producción 12, se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de caucho de nitrilo reticulable y se siguió el mismo procedimiento para evaluarla. El resultado se muestra en la Tabla 2.

40

45

Tabla 2

[0163]

50

Tabla 2

[0163]

Tabla 2

	Ejemplos										Ejemplos comparativos							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8					
Tipo de composición de caucho de nitrilo	(a-1)	(a-2)	(a-3)	(a-4)	(a-5)	(a-6)	(a-7)	(a-7)	(a-8)	(a-9)	(a-10)	(a-11)	(a-12)					
Tipo de caucho de nitrilo altamente saturado	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-1)	(A-3)	(A-3)	(A-1)	(A-1)	(A-2)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-1)					
Composición de caucho de nitrilo altamente saturado																		
Composición de caucho de nitrilo	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
Fibra discontinua de aramida	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10					
Agente de reticulación de peróxido orgánico	8	8		8			8	8	8	8	8	8	8					
Agente de reticulación de poliamina			6,3		6,3	6,3												
Acelerador de reticulación básico			4		4	4												
Contenido de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol*)	0,25	0,39																
Contenido de 2,2'-metilénbis(4-metil-6-tert-butilfenol)*)			0,09	0,04	0,34						0,04	0,1	2,7					
Contenido de N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina*)										0,08								
Diferencia de índices de plasticidad ($\eta_2-\eta_1$)	2	8	9	10	3	15	18	18	20	5	14	16	6					
Capacidad de extrusión capilar (cantidad de extrusión después de 60 segundos)	3.012	2.830	2.603	2.068	2.543	1.963	1.532	1.532	1.433	2.740	1.821	2.406	2.056					
Esfuerzo de tracción 20% de caucho reticulado	10,8	10,7	13,2	9,9	15,8	7,49	0,99	5,79	1,02	6,98	6,32	7,23	5,8					
*) Cantidad con respecto al 100% peso total de caucho de nitrilo altamente saturado y el mismo																		

- 5 [0164] En las Tablas 1 y 2, una composición de caucho de nitrilo que contiene el caucho de nitrilo altamente saturado (A) y una cantidad predeterminada de compuesto de fenol alquilado (B) y que presenta una diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días y el índice de plasticidad η_1 antes del almacenamiento, de 12 ó menos, presentaba un nivel elevado de extrusión en la evaluación de la capacidad de extrusión capilar y resultó excelente en cuanto a procesabilidad (fluidez) y, además, el caucho reticulado obtenido era excelente en cuanto a esfuerzo de tracción al 20% (Ejemplos de Producción 1 a 5 y Ejemplos 1 a 5). Obsérvese que, en los ejemplos, la capacidad de extrusión capilar y el esfuerzo de tracción al 20% se evaluaron usando muestras almacenadas en un estado de dispersión acuosa a 70°C durante 7 días, y que a continuación experimentaron coagulación, y esto se llevó a cabo considerando el hecho de que, en el campo de las composiciones de caucho, tales como la composición de caucho de nitrilo de la presente invención, la mayor parte del tiempo las composiciones se usan después de haberse almacenado durante un periodo de tiempo relativamente prolongado tras su fabricación (por ejemplo, a temperatura normal durante 1.440 horas o más).
- 10
- 15 [0165] Por otro lado, cuando no se mezclaba en un compuesto de fenol alquilado (B), la composición de caucho de nitrilo obtenida presentaba un nivel reducido de extrusión en la evaluación de la capacidad de extrusión capilar y resultaba inferior en cuanto a procesabilidad (fluidez). Además, el caucho reticulado obtenido resultaba inferior en cuanto al esfuerzo de tracción del 20% (Ejemplo de Producción 6 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 4).
- 20 [0166] Cuando se usa N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina en lugar del compuesto de fenol alquilado (B), el resultado era inferior en cuanto a esfuerzo de tracción al 20% cuando se materializaba en un caucho reticulado (Ejemplo de Producción 9 y Ejemplo Comparativo 5).
- 25 [0167] Además, incluso cuando se mezclaba en un compuesto de fenol alquilado (B), cuando la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días y el índice de plasticidad η_1 antes del almacenamiento está por encima de 12, el resultado presentaba un nivel reducido de extrusión en la evaluación de la capacidad de extrusión capilar y era inferior a cuanto a procesabilidad (fluidez) o el resultado era inferior en cuanto a esfuerzo de tracción al 20% cuando se materializaba en un caucho reticulado (Ejemplos de Producción 10 y 11 y Ejemplos Comparativos 6 y 7).
- 30 [0168] Además, cuando el contenido del compuesto de fenol alquilado (B) era demasiado grande, el resultado era inferior en cuanto al esfuerzo de tracción al 20% cuando se materializaba en un caucho reticulado (Ejemplo de Producción 12 y Ejemplo Comparativo 8).

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de una composición de caucho de nitrilo,

5 en donde la composición de caucho de nitrilo comprende un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que contiene unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas en una relación del 8 al 60% en peso y con un índice de yodo de 120 ó inferior y un compuesto de fenol alquilado (B);

10 la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) en la composición de caucho de nitrilo es del 0,01 al 1% en peso; y

15 la composición de caucho de nitrilo tiene una diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días, en estado de dispersión acuosa por dispersión en agua, y el índice de plasticidad η_1 antes del almacenamiento, de 12 ó inferior.

en donde el método de producción comprende:

20 una etapa de copolimerización de los monómeros para formar un caucho de nitrilo mediante una polimerización en emulsión con el fin de obtener un látex del copolímero;

una etapa de mezclado del compuesto de fenol alquilado (B) con el látex obtenido del copolímero;

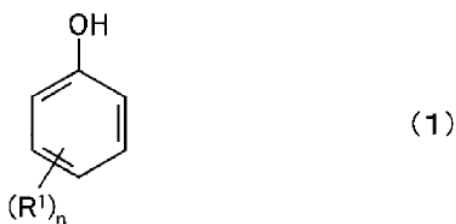
25 una etapa de hidrogenación del copolímero incluido en una composición con el compuesto de fenol alquilado (B), para convertir el copolímero en el caucho de nitrilo altamente saturado (A);

una etapa de coagulación; y

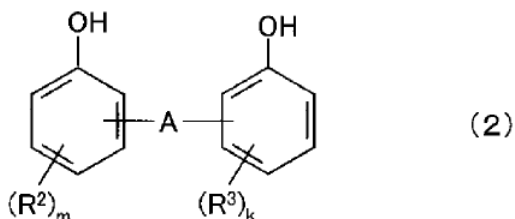
30 una etapa de secado

2. Método de producción de una composición de caucho de nitrilo según la reivindicación 1, en el que la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 0,95% en peso.

- 35 3. Método de producción de una composición de caucho de nitrilo según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de fenol alquilado (B) es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1) o un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):



40 donde, en la fórmula general (1), cada uno de R^1 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, y "n" es un entero de 1 a 5; en la anterior fórmula general (1), por lo menos uno de R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono:



donde, en la fórmula general (2), cada uno de R^2 y R^3 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, A es un enlace simple químico o grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y cada uno de "m" y "k" es de manera respectiva independientemente un entero de 1 a 4; en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, mientras que en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono.

- 5
- 10 4. Composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado, que comprende

un caucho de nitrilo altamente saturado (A) que contiene unidades monoméricas de nitrilo etilénicamente α,β -insaturadas en una relación del 8 al 60% y que tiene un índice de yodo de 120 ó inferior y

- 15 un compuesto de fenol alquilado (B), en donde

la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 1% en peso, y

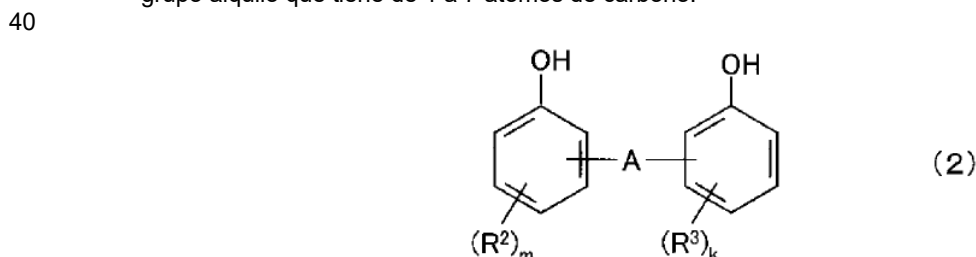
- 20 la diferencia ($\eta_2 - \eta_1$) entre el índice de plasticidad η_2 de un producto coagulado, después de un almacenamiento a 70°C durante 7 días, y el índice de plasticidad η_1 de un producto coagulado antes del almacenamiento, es 12 ó inferior.

- 25 5. Composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado según la reivindicación 4, en la que la relación de contenido del compuesto de fenol alquilado (B) con respecto al total del caucho de nitrilo altamente saturado (A) y el compuesto de fenol alquilado (B) es del 0,01 al 0,95% en peso.

- 30 6. Composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado según la reivindicación 4 ó 5, en la que el compuesto de fenol alquilado (B) es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1) o un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):



- 35 donde, en la fórmula general (1), cada uno de R^1 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, y "n" es un entero de 1 a 5; en la anterior fórmula general (1), por lo menos uno de R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono:



- 45 donde, en la fórmula general (2), cada uno de R^2 y R^3 es de manera respectiva independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo amino sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, A es un enlace simple químico o grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y cada uno de "m" y "k" es de manera respectiva independientemente un entero de 1 a 4; en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono,

mientras que en la anterior fórmula general (2), por lo menos uno de R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono.

- 5
7. Método de producción de una composición de caucho de nitrilo reticulable, que comprende
- una etapa para mezclar un agente de reticulación en la composición de caucho de nitrilo obtenida mediante el método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó una composición de caucho de nitrilo obtenida mediante coagulación de la composición de látex de un caucho de nitrilo altamente saturado según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.
- 10
8. Método de producción de una composición de caucho de nitrilo reticulable según la reivindicación 7, que comprende, además, una etapa para adicionar una fibra discontinua orgánica.
- 15
9. Método de producción de un caucho reticulado, que comprende
- una etapa para reticular una composición de caucho de nitrilo reticulable obtenida mediante el método de producción según la reivindicación 7 u 8.