

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 681**

51 Int. Cl.:

**C09J 109/04** (2006.01)

**B32B 25/10** (2006.01)

**C09J 4/00** (2006.01)

**D06M 15/693** (2006.01)

**C08F 220/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/JP2014/056625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14148345**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14768146 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 2977420**

54 Título: **Composición de agente adhesivo**

30 Prioridad:

**22.03.2013 JP 2013059382**

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

**29.09.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAKASHIMA, TOMONORI y  
SAKAMOTO, MASATO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 784 681 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de agente adhesivo

**Campo técnico**

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

**Técnica antecedente**

10 Un compuesto de caucho y fibra se usa en diversos campos, tales como correas, mangueras de goma, diafragmas, neumáticos, etc. En el campo de las correas, hay una correa de distribución para automóviles, una correa poli-acanalada, correa envuelta, correa en V, etc.; y normalmente comprenden un material compuesto de una tela base de tela tejida y una goma. Por ejemplo, una tela proporciona protección alrededor de la correa de la correa en V y se coloca un revestimiento de tela sobre los dientes de una correa dentada.

15 Convencionalmente, se han usado cauchos resistentes al aceite, tales como caucho de cloropreno y caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, principalmente para el caucho. Sin embargo, en los últimos años, se demanda una resistencia al calor de alto nivel con el fin de hacer frente a las contramedidas de restricción de gases de escape de los automóviles, la reducción del tamaño del compartimiento del motor para reducir el peso del automóvil, el sellado del compartimiento del motor para las contramedidas para el ruido, etc. Por lo tanto, se usa un caucho de nitrilo altamente saturado, resistente tanto al aceite como al calor.

20 Considerando el ejemplo de una correa de distribución, en la que los dientes están cubiertos con una tela base de nylon, la tela base se trata generalmente con una pasta de caucho basada en disolvente. Esto tiene el objetivo de mejorar la resistencia adhesiva entre el caucho y la tela base e inhibir la abrasión por un acoplamiento de la correa y una rueda dentada. Sin embargo, recientemente, se demandan técnicas de tratamiento que usan adhesivos a base de agua en lugar de técnicas que usan pastas de caucho a base de disolvente para prevenir una contaminación ambiental por los disolventes orgánicos.

25 Como un ejemplo de las técnicas de tratamiento que usan adhesivos a base de agua, el documento JP H06-286015 A divulga una composición de adhesivo que incluye un grupo carboxilo que contiene látex de caucho de nitrilo altamente saturado y una resina de resorcinol-formaldehído. Sin embargo, las solicitudes de materiales son cada vez más severas junto con rendimientos mejorados de los compartimientos de motor del automóvil. De esta manera, existía una demanda adicional de una composición de adhesivo que sea capaz de formar una capa adhesiva con una mayor resistencia a la abrasión después del envejecimiento por calor.

30 El documento WO2013/031801A divulga una composición de adhesivo que contiene un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (A) y un adyuvante de reticulación (B) tal como resina de resorcinol-formaldehído, compuesto de maleimida, resina de melamina, resina epoxi, resina de isocianato y peróxido orgánico. Sin embargo, el documento WO2013/031801A, no menciona detalles del compuesto de maleimida ni una relación de la cantidad del compuesto de maleimida al látex del caucho de nitrilo altamente saturado (A).

35 El documento WO2008/041615A divulga un código de refuerzo tratado con una composición de adhesivo acuosa que contiene un caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo, opcionalmente hidrogenado, y un agente de reticulación tal como compuesto de maleimida, poliisocianato, quinonedioxima y compuesto nitroso aromático. Sin embargo, el documento WO2008/041615A no menciona detalles del caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo.

40 El documento WO2011-010716A divulga una combinación de un látex de caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo, una resina adhesiva tal como una resina de resorcinol-formaldehído, resina de melamina, resina epoxi y resina de isocianato, y un adyuvante de reticulación tal como p-quinona dioxima, éster de ácido metacrílico, compuesto de alilo, compuesto de maleimida y azufre. Sin embargo, el documento WO2011-010716A no divulga una composición de adhesivo que contiene el látex de caucho de nitrilo que contiene grupos carboxilo y el compuesto de maleimida, pero que no contiene ninguna resina adhesiva.

45 El documento EP1964882A1 divulga una composición de caucho reticulable que contiene un caucho de nitrilo hidrogenado que contiene grupos carboxilo, un agente antienviejimiento basado en amina secundaria aromática y un agente de reticulación basado en poliamina.

50 El documento EP2692788A1 divulga una composición de caucho de nitrilo altamente saturado que contiene un caucho de nitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo (A1), un caucho de nitrilo altamente saturado (A2) y una resina de poliamida.

El documento US2011/301300A1 divulga un caucho hidrogenado que contiene grupos nitrilo que tiene una unidad mono éster de ácido dicarboxílico insaturado.

El documento JP2004-250709A divulga una composición de caucho que contiene NBR hidrogenado, agente de

reticulación basado en peroxide y resina de resorcinol-formaldehído.

Sin embargo, ninguno de los documentos anteriores divulga una composición de adhesivo de tipo látex.

5 El documento JP2006-527777A divulga una composición de adhesivo que contiene un caucho de nitrilo hidrogenado que contiene grupos carboxilo. Los monómeros preferentes para proporcionar un grupo carboxilo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, etc. (véase [0023]). Sin embargo, el documento JP2006-527777A no menciona ni caucho de nitrilo hidrogenado que contiene grupos carboxilo que tiene una unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico ni compuestos de maleimida como adyuvante de reticulación.

10 Cada uno de los documentos JP S62-59678A y JP2008-274210A divulga un compuesto adhesivo para una placa de circuito de impresión aditiva que contiene un caucho de nitrilo y un derivado de maleimida que tiene 2 o más grupos maleimida. Estos dos documentos no mencionan ninguna composición de adhesivo de tipo látex.

### Sumario de la invención

#### Problemas técnicos

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de adhesivo que permita formar una capa adhesiva con una resistencia a la abrasión superior después de un envejecimiento por calor.

15 Solución al problema

Mediante un profundo examen para resolver dicho problema, los presentes inventores han descubierto que un objeto de la presente invención puede conseguirse mediante una composición de adhesivo que incluye: látex de un caucho de nitrilo altamente saturado que comprende una cantidad específica de una unidad monomérica específica; y un adyuvante de reticulación específico. La presente invención se consiguió en base a dicho conocimiento.

20 Según la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que incluye un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado (A), que comprende del 10 al 55% en peso de una unidad monomérica de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturada, del 25 al 89% en peso de una unidad monomérica de dieno conjugado y del 1 al 20% en peso de una unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y que tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menor; y un adyuvante de reticulación (B) que comprende 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula y son maleimidas.

25

La unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado es preferentemente una unidad monomérica de monoalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y, más preferentemente, una unidad de mono n-butil maleato.

30 Además, en la invención, se proporciona el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado, obtenido uniendo el material base de fibra y el caucho de nitrilo altamente saturado con la composición de adhesivo anterior. El material compuesto es preferentemente una correa, una manguera, un diafragma o un neumático.

#### Efectos de la invención

Según la presente invención, puede proporcionarse una composición de adhesivo, que puede formar una capa adhesiva con una propiedad de resistencia a la abrasión superior después de un envejecimiento por calor.

35 **Mejor modo para trabajar la invención**

La composición de adhesivo según la presente invención se describe en la reivindicación 1.

Un caucho de nitrilo altamente saturado (A)

40 Un caucho de nitrilo altamente saturado (A) de la invención es un caucho obtenido mediante un proceso de copolimerización de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, un monómero de dieno conjugado, monómero de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y otros monómeros añadidos según sea necesario que pueden copolimerizarse con cada uno de dichos monómeros. El caucho muestra un índice de yodo de 120 o menor.

45 El monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado no está particularmente limitado, siempre que sea un compuesto  $\beta$ -etilénicamente insaturado que comprende un grupo nitrilo; y pueden mencionarse el acrilonitrilo;  $\alpha$ -halogenoacrilonitrilo tal como  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo,  $\alpha$ -bromoacrilonitrilo;  $\alpha$ -alquilacrilonitrilo tal como metacrilonitrilo. Entre estos, son preferentes el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, y el acrilonitrilo es el más preferente. El monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado puede usarse individualmente o en combinación.

50 Un contenido de unidad monomérica de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado con respecto a todas las unidades monoméricas que constituyen el caucho de nitrilo altamente saturado (A) es del 10 al 55% en peso, preferentemente del 20 al 53% en peso y más preferentemente del 25 al 50% en peso. En caso en el que el contenido de la unidad monomérica de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado sea demasiado pequeño, la resistencia al aceite de la capa adhesiva endurecida

obtenida (una capa endurecida de composición de adhesivo, formada después de la unión usando la composición de adhesión de la invención) puede reducirse, mientras que, si es demasiado grande, su resistencia a la baja temperatura puede disminuir.

5 El monómero de dieno conjugado no está particularmente limitado, sin embargo, los monómeros de dieno conjugado de números de carbonos de 4 a 6, tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, etc., son preferentes, 1,3-butadieno e isopreno son más preferentes, y 1,3-butadieno es el más preferente. Dichos monómeros de dieno conjugado pueden usarse solos o en combinación.

10 Un contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado con respecto a todas las unidades monoméricas que constituyen caucho de nitrilo altamente saturado (A) es del 25 al 89% en peso, preferentemente del 32 al 78% en peso y más preferentemente del 40 al 73% en peso. En el caso en el que el contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado es demasiado pequeño, la flexibilidad de la capa adhesiva endurecida obtenida puede disminuir, mientras que, si es demasiado grande, su resistencia al calor y su estabilidad química pueden deteriorarse. La cantidad de contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado incluye partes hidrogenadas, en el caso en el que el copolímero es hidrogenado tal como se describe a continuación.

15 Los ejemplos del monómero de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado pueden incluir monómero de monoalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado tal como maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo, maleato de mono-n-butilo, fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo, fumarato de mono-n-butilo, itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo, itaconato de mono-n-butilo, citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo, citraconato de monopropilo y citraconato de mono-n-butilo; monómero de monocicloalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado tal como maleato de monociclopentilo, maleato de monociclohexilo, maleato de monocicloheptilo, fumarato de monociclopentilo, fumarato de monociclohexilo, fumarato de monocicloheptilo, itaconato de monociclopentilo, itaconato de monociclohexilo, itaconato de monocicloheptilo, citraconato de monociclopentilo, citraconato de monociclohexilo y citraconato de monocicloheptilo; monómero de monoalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, tal como maleato de monometilciclopentilo, maleato de monoetilciclohexilo, fumarato de monometilciclopentilo, fumarato de monoetilciclohexilo, itaconato de monometilciclopentilo, itaconato de monoetilciclohexilo, citraconato de monometilciclopentilo y citraconato de monoetilciclohexilo; monómero de monohidroalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado tal como maleato de mono-2-hidroxietilo, maleato de mono-3-hidroxiopropilo, fumarato de mono-2-hidroxietilo, fumarato de mono-2-hidroxiopropilo, itaconato de mono-2-hidroxietilo, itaconato de mono-3 hidroxiopropil y citraconato de mono-2-hidroxietilo; monómero de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que incluye una estructura alicíclica tal como maleato de monociclohexenilo y fumarato de monociclohexenilo; etc. De entre todos ellos, el monómero de monoalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado es preferente, el maleato de monoalquiléster es más preferente y el maleato de mono-n-butilo es el más preferente para hacer que los efectos de la invención sean notables. El número de carbonos en el grupo alquilo del alquiléster anterior es preferentemente de 2 a 8.

35 Un contenido de unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado con respecto a todas las unidades monoméricas que constituyen un caucho de nitrilo altamente saturado (A) es del 1 al 20% en peso, preferentemente del 2 al 15% en peso y más preferentemente del 2 al 10% en peso. En el caso en el que un contenido de unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado está dentro del intervalo anterior, puede obtenerse fácilmente una composición de adhesivo que permite formar una capa adhesiva con una resistencia a la abrasión superior después de un envejecimiento por calor.

40 El caucho de nitrilo altamente saturado (A) de la invención puede ser una copolimerización de monómero de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, monómero de dieno conjugado, monómero de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y los otros monómeros copolimerizables con cada uno de dichos monómeros, en un intervalo tal que no deteriore los efectos de la invención.

45 Los ejemplos de los otros monómeros pueden incluir etileno, monómero de  $\alpha$ -olefina, monómero de vinilo aromático, un monómero que contiene grupos carboxilo además de monómero de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (incluyendo anhídrido de ácido policarboxílico), monómero de éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (que no incluye grupos carboxilo no sustituidos (libre) que no está esterificado), monómero de vinilo que contiene flúor, agente antienviejecimiento copolimerizable, etc.

50 El número de carbonos de dicho monómero de  $\alpha$ -olefina es preferentemente de 3 a 12; y pueden proporcionarse como ejemplos propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.

Como el monómero de vinilo aromático, pueden proporcionarse como ejemplos estireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilpiridina, etc.

55 Los ejemplos de monómero que contiene grupos carboxilo además del monómero de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, (incluyendo anhídrido de ácido policarboxílico) pueden incluir monómero de ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metilacrílico, ácido etilacrílico, ácido crotónico y ácido cinámico; ácido policarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado tal como ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido alilmalónico y ácido teracónico; anhídrido de ácido policarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado tal como anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico y anhídrido de ácido

citraconico, etc.

Los ejemplos de monómero de éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (que no incluye grupo carboxilo no sustituido (libre) que no está esterificado) pueden incluir éster (met)acrílico (en adelante, abreviatura para éster de metacrilato y éster de acrilato) que incluye un grupo acrílico con un número de carbonos de 1 a 18, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo; éster (met)acrílico que incluye un grupo alcoxilalquilo con un número de carbonos de 2 a 12, tal como acrilato de metoximetilo, acrilato de 2-metoxietilo y metacrilato de 2-metoxietilo; éster (met)acrílico que incluye un grupo cianoalquilo con un número de carbonos de 2 a 12, tal como acrilato de  $\alpha$ -cianoetilo, metacrilato de  $\alpha$ -cianoetilo y metacrilato de  $\alpha$ -cianobutilo; éster (met)acrílico que incluye un grupo hidroxialquilo con un número de carbonos de 1 a 12 tal como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo; éster (met)acrílico que incluye un grupo fluoroalquilo con un número de carbonos de 1 a 12, tal como acrilato de trifluoroetilo y metacrilato de tetrafluoropropilo; éster de dialquilo de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado tal como maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, itaconato de dimetilo e itaconato de dietilo; un grupo dialquilamino que contiene un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado tal como acrilato de dimetilaminometilo y acrilato de dietilaminoetilo; etc.

Los ejemplos del monómero de vinilo que contiene flúor pueden incluir fluoroetilvinil éter, fluoropropilvinil éter, o-trifluorometilestireno, pentafluorovinil benzoato, difluoroetileno, tetrafluoroetileno, etc.

Los ejemplos del agente antienviejecimiento copolimerizable pueden incluir N-(4-anilino-fenil)acrilamida, N-(4-anilino-fenil)metacrilamida, N-(4-anilino-fenil)cinamamida, N-(4-anilino-fenil)crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenciloxi)anilina, N-fenil-4-(4-vinilbenciloxi)anilina, etc.

Estos otros monómeros copolimerizables indicados anteriormente pueden usarse en combinación. Un contenido de la otra unidad monomérica con respecto a todas las unidades monoméricas que constituyen el caucho de nitrilo altamente saturado (A) es preferentemente del 40% en peso o menos, más preferentemente del 30% en peso o menos, y más preferentemente del 30% en peso o menos.

El índice de yodo del caucho de nitrilo altamente saturado (A) es 120 o menor, preferentemente 60 o menor, y más preferentemente 30 o menor. En el caso en el que el índice de yodo del caucho de nitrilo altamente saturado (A) es demasiado alto, es probable que disminuya la resistencia al calor y la resistencia al ozono de la capa adhesiva endurecida obtenida.

La viscosidad de Mooney del polímero  $[ML_{1+4} (100^{\circ}C)]$  de caucho de nitrilo altamente saturado (A) es preferentemente de 15 a 250, más preferentemente de 20 a 200 y más preferentemente de 30 a 150. En el caso en el que la viscosidad de Mooney del polímero de caucho de nitrilo altamente saturado (A) es demasiado baja, las propiedades mecánicas de la capa adhesiva endurecida obtenida pueden reducirse; mientras que cuando es demasiado alto, puede reducirse su adhesión.

El látex de caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado como la composición de adhesivo de la invención se obtiene copolimerizando el monómero anterior, hidrogenando un doble enlace carbono-carbono en el copolímero (X) obtenido (en adelante, a veces denominado simplemente "caucho de nitrilo") con un método convencionalmente conocido cuando sea necesario, y emulsionándolo también cuando sea necesario. Aunque el método de polimerización no está particularmente limitado y puede usarse cualquier método de polimerización conocido, la polimerización en emulsión es preferente con relación a una productividad industrial.

Como métodos concretos de hidrogenación, puede mencionarse (i) un método de hidrogenación en el que el copolímero (X) en estado de látex se hidrogena usando hidrógeno gaseoso, (ii) un método en el que un átomo de hidrógeno se añade al copolímero (X) en estado de látex usando un agente reductor tal como hidrazina, (iii) un método en el que el copolímero (X) en estado de látex se coagula, se seca y se separa, resolviéndolo en un disolvente orgánico, hidrogenando el copolímero (X) resuelto, y a continuación convirtiéndolo a un estado de látex mediante un método de emulsión de inversión de fase, etc. En vista de la mejora de la productividad, el método (i) anterior es preferente.

Pueden usarse métodos conocidos convencionalmente para la polimerización en emulsión. El emulsionante usado en la polimerización es generalmente tensioactivo aniónico, tensioactivo catiónico, tensioactivo no iónico, tensioactivo anfótero, etc. Entre todos estos, es preferente el tensioactivo aniónico; y aunque la cantidad usada de los mismos no está particularmente limitada, en vista de la fuerza adhesiva de la composición de adhesivo obtenida con este látex, es del 1 al 10% en peso y preferentemente del 2 al 6% en peso con respecto al 100% en peso de todos los monómeros. Puede usarse el iniciador de polimerización usado convencionalmente.

El método de polimerización no está particularmente limitado; y puede ser un método por lotes, un método semi-continuo o un método continuo. La temperatura de polimerización y la presión de polimerización tampoco están particularmente limitadas.

Cabe señalar que, en el caso en el que una cantidad del doble enlace carbono-carbono (derivado de la unidad monomérica de dieno conjugado) en el copolímero (X) es pequeña, lo que causa que el índice de yodo del caucho de nitrilo obtenido mediante polimerización en emulsión tenga el valor deseado o menor, no se requiere necesariamente la hidrogenación.

En el método anterior (i), es preferente que el látex del copolímero (X) ajustado mediante polimerización emulsionante se diluya con agua cuando sea necesario, y a continuación se suministre hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación que realice una reacción de hidrogenación.

5 El catalizador de hidrogenación no está particularmente limitado si es un compuesto que apenas es descompuesto por el agua.

Los ejemplos concretos del mismo incluyen, como catalizador de paladio, sales de paladio de ácido carboxílico tales como ácido fórmico, ácido propiónico, ácido láurico, ácido succínico, ácido oleico y ácido ftálico; compuestos clorados de paladio tales como cloruro de paladio, dicloro(ciclooctadieno)paladio, dicloro(norbornadieno)paladio y ácido hexacloropaladio (IV) amonio; compuestos yoduro, tales como yoduro de paladio; sulfuro de paladio dihidrato.

10 Entre todos ellos, la sal de paladio de ácido carboxílico, el dicloro(norbornadieno)paladio y el ácido hexacloropalladio (IV) amonio son los más preferentes.

Aunque la cantidad del catalizador de hidrogenación usada se determina de manera adecuada, es preferentemente de 5 a 6.000 ppm en peso y más preferentemente de 10 a 4.000 ppm en peso.

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

En el caso en el que la temperatura de reacción es demasiado baja, la velocidad de reacción tendrá un riesgo de reducirse, mientras que, si es demasiado alta, puede inducirse una reacción secundaria, tal como una hidrogenación del grupo nitrilo.

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

Un diámetro medio de partícula de látex del caucho de nitrilo altamente saturado (A) obtenido de esta manera es preferentemente de 0,01 a 0,5 µm. La concentración de sólidos de dicho látex, con el fin de prevenir la coagulación, es preferentemente del 60% en peso o menos, más preferentemente del 5 al 60% en peso, y más preferentemente del 5 al 50% en peso.

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

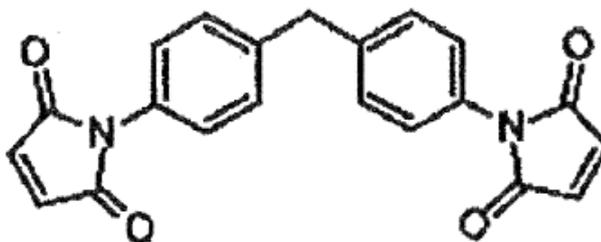
El contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A) en la composición de adhesivo de la presente invención es preferentemente del 5 al 60% en peso, y más preferentemente del 10 al 50% en peso.

Adyuvante de reticulación (B)

30 La composición de adhesivo de la presente invención comprende un adyuvante de reticulación (B) que tiene 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula, y son maleimidados que tienen 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula, seleccionados de entre el grupo que consiste en N,N-m-fenilendimaleimida, 4,4'-difenilmetano bismaleimida, bisfenol A difeniléter bismaleimida, 3,3'-dimetil-5,5'-dietil-4,4'-difenilmetano bismaleimida, y N,N-(4-metil-1,3-fenileno)bis(maleimida). Entre las maleimidados que tienen 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula, son preferentes 4,4'-difenilmetano bismaleimida y N,N-m-fenilendimaleimida para hacer que los efectos de la invención sea notables. Cabe señalar, por ejemplo, que el doble enlace carbono-carbono en ambos terminales de 4,4'-difenilmetano bismaleimida de la fórmula (1) siguiente son los "grupos etilénicamente insaturados".

[Quím. 1]

40



45

El adyuvante de reticulación (B) anterior que tiene 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula puede usarse individualmente o pueden usarse dos o más en combinación.

- 5 El adyuvante de reticulación (B) es preferentemente de 1 a 100 puntos en peso y más preferentemente de 5 a 60 puntos en peso con respecto a 100 puntos en peso de caucho de nitrilo altamente saturado (A). En el caso en el que dicha cantidad usada es demasiado alta, la flexibilidad de la capa adhesiva endurecida obtenida puede reducirse; mientras que, si es demasiado baja, una propiedad de resistencia a la abrasión después del calentamiento de la capa adhesiva endurecida obtenida tiende a deteriorarse.
- El adyuvante de reticulación (B) en estado disperso en agua (dispersión acuosa) se añade preferentemente al látex de caucho de nitrilo altamente saturado (A).
- La composición de adhesivo de la invención puede incluir un agente de reticulación, y un agente de reticulación de peróxido orgánico es preferente para el agente de reticulación.
- 10 Los ejemplos del agente de reticulación de peróxido orgánico pueden incluir 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil cumilo, peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, peroxiisobutirato de t-butilo, etc. Entre todos ellos, es preferente el 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno. Cabe señalar que el agente de reticulación de peróxido orgánico anterior puede usarse individualmente o dos o más pueden usarse en combinación.
- 15 La cantidad de contenido del adyuvante de reticulación en la composición de adhesivo de la invención, cuando se incluye, es preferentemente de 0,1 a 10 puntos en peso, y más preferentemente de 0,5 a 5 puntos en peso, con respecto a 100 puntos en peso de caucho de nitrilo altamente saturado (A).
- 20 La composición de adhesivo de la invención es preferente que incluya un agente de refuerzo tal como negro de humo, sílice, etc., y más preferente que incluya negro de humo, con el fin de mejorar una propiedad de resistencia a la abrasión. Como negro de carbón, pueden usarse negro de horno, negro de acetileno, negro térmico, negro de canal, etc.
- El contenido de agente de refuerzo en la composición de adhesivo de la invención es preferentemente de 1 a 100 puntos en peso, más preferentemente de 1 a 50 puntos en peso y más preferentemente de 2 a 20 puntos en peso, con respecto a 100 puntos en peso de caucho de nitrilo altamente saturado (A) en dicha composición de adhesivo.
- 25 La composición de adhesivo de la invención puede incluir resinas, tales como resina de resorcinol-formaldehído, resina de melamina, resina epoxídica y resina de isocianato; cargas tales como carbonato de calcio, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de calcio, talco y arcilla; óxido metálico, plastificante y agente antienviejecimiento.
- Un compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado
- 30 Un ejemplo del material compuesto, obtenido mediante la unión la composición de adhesivo de la invención, es un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado realizado en el material base de fibra y el caucho de nitrilo altamente saturado.
- La forma física del compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado no está particularmente limitada; sin embargo, puede ejemplificarse la adhesión del material de base de fibra y el caucho de nitrilo altamente saturado y la inclusión de la totalidad o parte del material base de fibra en el caucho de nitrilo altamente saturado, etc.
- 35 Un tipo de fibra que constituye el material base de fibra no está particularmente limitado; ejemplos concretos del mismo pueden incluir fibras de poliéster, fibras de nylon, fibras de vinil, fibras de poliamida tales como fibras de aramida (poliamida aromática), fibras de vidrio, algodón, fibras de rayón, etc.
- Una forma del material base de fibra no está particularmente limitada; y ejemplos concretos de la misma incluyen un filamento, una grapa, una forma de código, una forma de cuerda y una tela tejida, tal como lona. Se determina de manera adecuada según el uso del material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado. Los ejemplos pueden incluir una correa dentada de caucho de nitrilo altamente saturado con núcleo de alambre usando la forma de código como material base de fibra, y una correa dentada realizada en caucho de nitrilo altamente saturado cubierta con tela base usando un material base de fibra en un estado de tela base, tal como lona, etc.
- 40 Un caucho de nitrilo altamente saturado (en adelante, se define como "caucho de nitrilo altamente saturado (C)" para distinguirlo del caucho de nitrilo altamente saturado (A) usado en la composición de adhesivo. El caucho de nitrilo altamente saturado (C) y el caucho de nitrilo altamente saturado (A) pueden ser el mismo o diferentes; sin embargo, es preferente que sean diferentes) usados en el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado es un copolímero obtenido mediante la copolimerización de monómeros esenciales de dieno conjugado y nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y, cuando sea necesario, monómeros copolimerizables con los monómeros esenciales y la hidrogenación de los mismos. Los ejemplos de los otros monómeros copolimerizables pueden incluir los mismos monómeros usados para sintetizar caucho de nitrilo altamente saturado (A).
- 50 Los ejemplos concretos de caucho de nitrilo altamente saturado (C) pueden incluir un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo altamente saturado que contiene grupos carboxilo, un caucho de copolímero de isopreno-butadieno-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de

isopreno-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-acrilato de metilo y acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-ácido acrílico-acrilonitrilo altamente saturado, un caucho de copolímero de butadieno-etileno-acrilonitrilo altamente saturado, etc.

5 Entre todos ellos, como el caucho de nitrilo altamente saturado (C) para el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado usado para un automóvil en particular, es preferente un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo altamente saturado en vista de la resistencia al aceite y el calor resistencia.

10 La velocidad de hidrogenación del caucho de nitrilo altamente saturado (C), en términos de un índice de yodo, es preferentemente 120 o menor, más preferentemente 100 o menor y más preferentemente 50 o menor. En el caso en el que el índice de yodo es demasiado alto, es probable que la resistencia al calor del material compuesto obtenido de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado se reduzca.

15 El contenido de la unidad monomérica de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado en caucho de nitrilo altamente saturado (C) con respecto a todas las unidades monoméricas que constituyen caucho de nitrilo altamente saturado (C) es preferentemente del 10 al 60% en peso, más preferentemente del 15 al 50% en peso y más preferentemente del 20 al 50% en peso. En el caso en el que dicho contenido de la unidad monomérica de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado es demasiado pequeño, la resistencia al aceite del material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado puede deteriorarse, mientras que, si es demasiado alto, puede reducirse la resistencia a baja temperatura del mismo.

20 La viscosidad de Mooney [ML<sub>1+4</sub> (100°C)] del caucho de nitrilo altamente saturado (C) es preferentemente de 10 a 300, más preferentemente de 20 a 250 y más preferentemente de 30 a 200. En el caso en el que la viscosidad de Mooney del caucho de nitrilo altamente saturado (C) es demasiado baja, las propiedades mecánicas y de formabilidad pueden deteriorarse; mientras que, si es demasiado alta, la propiedad de formabilidad del mismo puede deteriorarse.

25 El caucho de nitrilo altamente saturado (C) puede incluir, además de agentes de reticulación tales como sulfuro, un agente de reticulación de peróxido orgánico y un agente de reticulación de poliamina, agentes complejantes generalmente mezclados durante el procesamiento del caucho, tales como agentes de refuerzo de negro de humo, sílice, fibra corta, etc.; un agente anti-vejecimiento; un plastificante; un pigmento; un agente de pegajosidad; un adyuvante de procesamiento; un agente anti-escorchante; y agente de acoplamiento de silano cuando sea necesario. Entre todos ellos, es preferente añadir el agente de reticulación, y es más preferente añadir el agente de reticulación de peróxido orgánico.

30 Los ejemplos del agente de reticulación de peróxido orgánico pueden incluir a,a'-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil cumilo, peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, peroxiisobutirato de t-butilo, etc. Entre todos ellos, es preferente el a,a'-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno. Los agentes de reticulación de peróxido orgánicos anteriores pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

35 La cantidad de complejante, cuando se combinan agentes de reticulación con caucho de nitrilo altamente saturado (C), es preferentemente de 0,1 a 20 puntos en peso y más preferentemente de 1 a 10 puntos en peso con respecto a 100 puntos en peso de caucho de nitrilo altamente saturado (C).

El método para obtener un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado no está particularmente limitado; sin embargo, puede realizarse colocando un material base de fibra, sobre el que se une la composición de adhesivo de la invención mediante tratamiento por inmersión y similares, sobre caucho de nitrilo altamente saturado (C), y a continuación calentándolo y presionándolo.

40 El prensado puede realizarse usando una máquina de moldeo por prensado, un rodillo de metal, una máquina de moldeo por inyección, etc.

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

45 Según el método anterior, la vulcanización y el moldeo de caucho de nitrilo altamente saturado (C) y la unión entre el material base de fibra y el caucho de nitrilo altamente saturado (C) pueden realizarse de manera simultánea.

Con el fin de obtener una forma de superficie deseada de caucho de nitrilo altamente saturado (C) en el material compuesto objetivo de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado, puede formarse un molde en la cara interior del molde del compresor o en la superficie del rodillo.

50 Una realización del material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado puede incluir un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado y un material base de fibra.

El material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado y un material base de fibra es, por ejemplo, una combinación de un material base de fibra (puede ser una combinación de dos o más materiales base de fibra) y un compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado.

En concreto, se lamina un alambre de núcleo del material base de fibra, caucho de nitrilo altamente saturado (C) y una tela base del material base de fibra (la composición de adhesivo de la invención se une de manera adecuada al alambre de núcleo y la tela base en este momento), y a continuación se presiona mientras se calienta.

5 El material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado obtenido mediante la composición de adhesivo de la invención tiene una resistencia mecánica, una propiedad de resistencia a la abrasión y una propiedad de resistencia al agua superiores.

Por lo tanto, es preferente para correas, tales como una correa plana, una correa en V, una correa acanalada en V, una correa redonda, una correa cuadrada, una correa dentada, etc.; es más preferente para una correa en aceite.

10 Además, el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado obtenido al unir la composición de adhesivo de la invención se usa preferentemente para mangueras, tubos, diafragmas, neumáticos, etc.

La manguera ejemplifica una manguera de caucho de tubo único, una manguera de caucho multicapa, una manguera reforzada trenzada, una manguera reforzada bobinada, etc. El diafragma ejemplifica un diafragma plano, un diafragma rodante, etc.

15 El material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado obtenido al unir la composición de adhesivo de la invención puede usarse para productos industriales tales como sellos, rodillos de caucho, etc., además de los usos anteriores. El sello ejemplifica sellos de piezas móviles, tales como giratorios, basculantes, reciprocantes, etc., y sellos de piezas de fijación. Los sellos de piezas móviles ejemplifican un sello de aceite, un sello de pistón, un sello mecánico, fundas, una cubierta antipolvo, un diafragma, un acumulador, etc. Los sellos de piezas de fijación ejemplifican una junta tórica, diversas juntas, etc.

20 Los ejemplos del rodillo de caucho pueden incluir rodillos que forman parte de equipos de automatización para oficinas, tales como un equipo de impresión, un equipo de copia, etc. rodillos de procesamiento de fibra, tales como rodillos de estiramiento para hilado y rodillos de tiro para hilatura, etc.; rodillos de fabricación de hierro, tales como rodillos de brida, rodillos amortiguadores, rodillos de dirección, etc.

### Ejemplos

25 En adelante, la presente invención se describirá en base a los ejemplos. Cabe señalar que las "partes" en los presentes ejemplos están basados en el peso, a menos que se mencione lo contrario.

En los ejemplos y los ejemplos comparativos, se evalúan diversas propiedades de la siguiente manera.

Análisis de composición del caucho incluido en el látex de caucho de nitrilo altamente saturado

30 La relación de contenido de cada unidad monomérica en el caucho de nitrilo altamente saturado incluido en el látex de caucho de nitrilo altamente saturado se midió con los siguientes métodos.

35 Al principio, se añadió una cantidad en exceso de metanol al látex de caucho de nitrilo altamente saturado, se retiró el caucho depositado y, a continuación, se agitó y se lavó con metanol varias veces. Posteriormente, se secó durante 24 horas bajo una presión reducida a 60°C y, a continuación, se obtuvo caucho de nitrilo altamente saturado. La relación de contenido de cada unidad monomérica que constituye el caucho de nitrilo altamente saturado obtenido de esta manera se midió con los siguientes métodos.

40 Concretamente, las relaciones de contenido de la unidad de maleato de mono n-butilo y la unidad de metacrilato se calcularon de la siguiente manera. Se disolvieron 0,2 g de caucho de nitrilo altamente saturado en forma cuadrada con un lado de 2 mm de largo mediante la adición de 100 ml de 2-butanón y se agitó durante 16 horas. Y a continuación se añadieron 20 ml de etanol y 10 ml de agua, se agitó y se obtuvo un número molar de grupos carboxilo por cada 100 g de caucho de nitrilo altamente saturado mediante titulación usando una solución en etanol 0,02 N de hidróxido de potasio con timolftaleína como indicador a temperatura ambiente. El número molar obtenido de esta manera se convirtió a unidad de maleato de mono n-butilo y unidad de metacrilato.

La relación de contenido de la unidad de acrilonitrilo se calculó midiendo el contenido de nitrógeno en el caucho de nitrilo altamente saturado mediante el método Kjeldahl según JIS K6384.

45 La relación de contenido de la unidad de 1,3-butadieno (incluyendo una parte hidrogenada) se midió de la misma manera que antes: se añadió una cantidad en exceso de metanol al látex de caucho de nitrilo antes de la reacción de hidrogenación, y a continuación se lavó y se secó el caucho depositado. Y se obtuvo el caucho de nitrilo antes de la reacción de hidrogenación; y se calculó midiendo un índice de yodo (según JIS K 6235) del mismo.

Índice de yodo

50 El índice de yodo se midió según JIS K6235 usando caucho de nitrilo altamente saturado obtenido mediante el mismo método con el análisis de composición de caucho anterior.

Ensayo de resistencia a la abrasión del material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después de un envejecimiento por calor.

5 Un material compuesto de una tela base de nylon de 15 cm de largo y 15 cm de ancho como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado se mantuvo en un horno de envejecimiento Geer a 150°C durante 168 horas. Y a continuación, se evaluó una propiedad de resistencia a la abrasión del material compuesto usando el dispositivo de ensayo de abrasión de Taber (nombre comercial "Taber Abraser 5150", fabricado por TALEDYNE TABER) y frotando con un disco del lado de la tela de base de nylon. Las condiciones de ensayo fueron una carga de 1,0 kg, una temperatura de la superficie de abrasión a 120°C (una irradiación con lámpara de luz infrarroja) y un número de revoluciones del disco de 15.000 veces (velocidad de rotación de 60 rpm).

10 Las propiedades de resistencia a la abrasión después del envejecimiento por calor se evaluaron con una cantidad de pérdida por abrasión en el lado de la tela de base de nylon mediante 7 grados según el siguiente estándar.

7: lado de la tela base de nylon: superficie general (cantidad de pérdida de abrasión menor del 1%)

6: lado de la tela base de nylon: abrasión del 1% o mayor y menor del 15%

5: lado de la tela base de nylon: abrasión del 15% o mayor y menor del 30%

15 4: lado de la tela base de nylon: abrasión del 30% o mayor y menor del 45%

3: lado de la tela base de nylon: abrasión del 45% o mayor y menor del 60%

2: lado de la tela base de nylon: abrasión del 60% o mayor y menor del 75%

1: lado de la tela base de nylon: abrasión del 75% o mayor

Ejemplo de síntesis 1

20 A un recipiente de reacción, se añadieron en secuencia 180 partes de agua de intercambio iónico, 25 partes de una solución de dodecilsulfonato de sodio a una concentración del 10% en peso, 37 partes de acrilonitrilo, 4 partes de maleato de mono-n-butilo y 0,65 partes de t-dodecil mercaptano (un modificador de peso molecular), y después de reemplazar 3 veces el gas interno con nitrógeno, se añadieron 57 partes de 1,3-butadieno. El recipiente de reacción se mantuvo a 5°C y se añadieron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (un iniciador de polimerización) para continuar la reacción de polimerización con agitación del recipiente de reacción. Y cuando la conversión de polimerización fue del 40% y del 60%, se añadió 1 parte de maleato de mono-n-butilo, respectivamente. A continuación, cuando la conversión de polimerización alcanzó el 85%, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) a una concentración del 10% en peso para terminar la polimerización, y los monómeros restantes se eliminaron a presión reducida con una temperatura del agua de 60°C para obtener un látex de un caucho de nitrilo (X1) (una concentración de contenido de sólidos de aproximadamente el 30% en peso).

35 Para tener un contenido de paladio de 1.000 ppm en peso con respecto al peso seco del caucho incluido en el látex de caucho de nitrilo (X1) obtenido anteriormente, el látex de caucho de nitrilo (X1) y el catalizador de paladio (una solución mixta de pesos equivalentes obtenidos anteriormente del 1% en peso de solución de acetato de paladio-acetona y agua de intercambio iónico) en un autoclave, y la reacción de hidrogenación se realizó a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50°C durante 6 horas para obtener látex (L1-1) de un caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) (una concentración de contenido de sólidos del 30% en peso) ajustando la concentración de contenido de sólidos.

La relación de contenido de cada unidad monomérica en el caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) fue del 35,7% en peso de la unidad de acrilonitrilo, del 5,7% en peso de la unidad de maleato de mono-n-butilo y del 58,6% en peso de la unidad de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas). El índice de yodo fue de 9.

40 Ejemplo de síntesis 2

Excepto por un cambio de una cantidad adicional de catalizador de paladio de manera que se tenga un contenido de paladio de 700 ppm en peso con respecto al peso seco del caucho incluido en el látex de caucho de nitrilo (X1) en el Ejemplo de síntesis 1, se realizaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo de síntesis 1 para preparar látex (L1-2) (una concentración de contenido de sólidos del 30% en peso) de un caucho de nitrilo altamente saturado (A1-2).

45 La relación de contenido de cada unidad monomérica en el caucho de nitrilo altamente saturado (A1-2) fue del 35,7% en peso de la unidad de acrilonitrilo, del 5,7% en peso de la unidad de maleato de mono-n-butilo y del 58,6% en peso de la unidad de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas). El índice de yodo fue de 30.

Ejemplo de síntesis 3

50 A un recipiente de reacción, se añadieron en secuencia 180 partes de agua de intercambio iónico, 25 partes de solución de dodecilsulfonato de sodio a una concentración del 10% en peso, 50 partes de acrilonitrilo, 6 partes de maleato de mono-n-butilo y 0,65 partes de t-dodecil mercaptano (un modificador de peso molecular), y después de reemplazar 3

5 veces el gas interno con nitrógeno, se añadieron 44 partes de 1,3-butadieno. El recipiente de reacción se mantuvo a 5°C y se añadieron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (un iniciador de polimerización) para continuar la reacción de polimerización con agitación del recipiente de reacción. A continuación, cuando la conversión de polimerización alcanzó el 85%, se añadieron 0,1 partes de una solución acuosa de hidroquinona (un terminador de polimerización) a una concentración del 10% en peso para terminar la polimerización, y los monómeros restantes se eliminaron a presión reducida con una temperatura del agua de 60°C para obtener un látex de un caucho de nitrilo (X2) (una concentración de contenido de sólidos de aproximadamente el 30% en peso).

10 Con el fin de tener un contenido de paladio de 1.000 ppm en peso con respecto al peso seco del caucho incluido en el látex de caucho de nitrilo (X2) obtenido anteriormente, se añadieron látex de caucho de nitrilo (X2) y catalizador de paladio (una solución mixta de pesos equivalentes del 1% en peso de una solución de acetato de paladio-acetona y agua de intercambio iónico) a un autoclave, y la reacción de hidrogenación se realizó a una presión de hidrógeno de 3 MPa y una temperatura de 50°C durante 6 horas para obtener látex (L2) (una concentración de contenido de sólidos del 30% en peso) de caucho de nitrilo altamente saturado (A2) ajustando la concentración de contenido de sólidos.

15 La relación de contenido de cada unidad monomérica en el caucho de nitrilo altamente saturado (A2) fue del 44,5% en peso de la unidad de acrilonitrilo, el 5,0% en peso de la unidad de maleato de mono-n-butilo y el 50,5% en peso de la unidad de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas). El índice de yodo fue de 11.

#### Ejemplo de síntesis 4

20 A un recipiente de reacción, se añadieron en secuencia 180 partes de agua de intercambio iónico, 25 partes de solución de dodecilsulfonato de sodio a una concentración del 10% en peso, 35 partes de acrilonitrilo, 4 partes de metacrilato y 0,5 partes de t-dodecil mercaptano (un modificador de peso molecular), y después de reemplazar 3 veces el gas interno con nitrógeno, se añadieron 61 partes de 1,3-butadieno. El recipiente de reacción se mantuvo a 5°C y se añadieron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (un iniciador de polimerización) para continuar la reacción de polimerización con agitación del recipiente de reacción. A continuación, cuando se alcanzó una conversión de polimerización del 85%, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) a una concentración del 10% en peso para terminar la polimerización, y los monómeros restantes se eliminaron a presión reducida a una temperatura del agua de 60°C para obtener un látex de un caucho de nitrilo (X3) (una concentración de contenido de sólidos de aproximadamente el 30% en peso).

30 Con el fin de tener un contenido de paladio de 700 ppm en peso con respecto al peso seco del caucho incluido en el látex de caucho de nitrilo (X3) obtenido anteriormente, se añadieron látex de caucho de nitrilo (X3) y catalizador de paladio (una solución mixta de pesos equivalentes del 1% en peso de solución de acetato de paladio-acetona y agua de intercambio iónico) a un autoclave, y la reacción de hidrogenación se realizó a una presión de hidrógeno de 3 MPa y a una temperatura de 50°C durante 6 horas para obtener el látex (L3) (una concentración de contenido de sólidos del 30% en peso) de caucho de nitrilo altamente saturado (A3) ajustando la concentración de contenido de sólidos.

35 La relación de contenido de cada unidad monomérica en el caucho de nitrilo altamente saturado (A3) fue del 33,5% en peso de la unidad de acrilonitrilo, del 3,5% en peso de la unidad de metacrilato y del 63,0% en peso de la unidad de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas). El índice de yodo fue de 32.

#### Ejemplo de síntesis 5

40 A un recipiente de reacción, se añadieron en secuencia 180 partes de agua de intercambio iónico, 25 partes de solución de dodecilsulfonato de sodio a una concentración del 10% en peso, 37 partes de acrilonitrilo y 0,5 partes de t-dodecil mercaptano (un modificador de peso molecular), y después de reemplazar 3 veces el gas interno con nitrógeno, se añadieron 63 partes de 1,3-butadieno. El recipiente de reacción se mantuvo a 5°C y se añadieron 0,1 partes de hidroperóxido de cumeno (un iniciador de polimerización) para continuar la reacción de polimerización con agitación del recipiente de reacción. A continuación, cuando la conversión de polimerización alcanzó el 85%, se añadieron 0,1 partes de solución acuosa de hidroquinona (terminador de polimerización) a una concentración del 10% en peso para terminar la polimerización, y los monómeros restantes se eliminaron a presión reducida con una temperatura del agua de 60°C para obtener un látex de un caucho de nitrilo (X4) (una concentración de contenido de sólidos de aproximadamente el 30% en peso).

50 Con el fin de tener un contenido de paladio de 700 ppm en peso con respecto al peso seco del caucho incluido en el látex de caucho de nitrilo (X4) obtenido anteriormente, se añadieron látex de caucho de nitrilo (X4) y catalizador de paladio (una solución mixta de pesos equivalentes del 1% en peso de solución de acetato de paladio-acetona y agua de intercambio iónico) a un autoclave, y la reacción de hidrogenación se realizó a una presión de hidrógeno de 3 MPa y a una temperatura de 50°C durante 6 horas para obtener el látex (L4) (una concentración de contenido de sólidos del 30% en peso) de caucho de nitrilo altamente saturado (A4) ajustando la concentración de contenido de sólidos.

55 La relación de contenido de cada unidad monomérica en el caucho de nitrilo altamente saturado (A4) fue del 36,2% en peso de la unidad de acrilonitrilo y del 63,8% en peso de la unidad de 1,3-butadieno (incluyendo las partes hidrogenadas). El índice de yodo fue de 35.

#### Ejemplo de síntesis 6

Se disolvieron 11 partes de resorcina, 8,1 partes de formalina (una concentración del 37% en peso) y 3 partes de hidróxido de sodio (una concentración del 10% en peso) en 194 partes de agua destilada, se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente y a continuación se obtuvo una resina de resorcinol-formaldehído líquida (RF1) (una concentración del 6,6% en peso).

#### 5 Ejemplo 1

Se mezclaron látex (L1-1) (una cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) fue de 100 partes), 4,4'-difenilmetano bismaleimida (la cantidad de contenido de 4,4'-difenilmetano bismaleimida es de 25 partes) que era una dispersión acuosa que tenía una concentración del 50% en peso y negro de carbón N330 (la cantidad de contenido de negro de carbón N330 fue de 10 partes), que era una dispersión acuosa que tenía una concentración del 25% en peso, y a continuación se obtuvo una composición de adhesivo (p1). Una tela base (tela tejida) realizada en nylon 66 como material base de fibra se sumergió en la composición de adhesivo (p1), se retiró y se revistió con la composición de adhesivo (p1). En este momento, se hizo que 20 partes de la composición de adhesivo (p1) se unieran con respecto a 100 partes de tela base realizada en nylon 66. Posteriormente, una tela base revestida con la composición de adhesivo (p1) se calentó durante 3 minutos a 150°C mediante un horno de circulación de aire, y se obtuvo una tela base pretratada.

15 Además, las composiciones descritas en la Tabla 1 se amasaron con un rodillo, y a continuación se fabricó una lámina de composición de caucho de nitrilo altamente saturado reticulante que tenía un espesor de aproximadamente 2,5 mm.

A continuación, la lámina de composición de caucho de nitrilo altamente saturado reticulante se laminó sobre la tela base pretratada anteriormente (un plano de 15 cm de largo y 15 cm de ancho), y a continuación se reticuló manteniéndola durante 30 minutos a 170°C mientras se aplicaba una presión de 5 MPa mediante máquina de prensado. A continuación, se obtuvo un material compuesto de nylon 66 compuesto por una tela base como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado). Se realizó "un ensayo de análisis de propiedad de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" para el material compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

#### 25 Ejemplo 2

Excepto por la adición adicional de 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno (un peróxido orgánico) (la cantidad de contenido de 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno es de 1,5 partes) que es una dispersión acuosa que tiene una concentración del 50% en peso, se realizaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (p2). Excepto por el uso de la composición de adhesivo (p2) en lugar de la composición de adhesivo (p1), se obtuvo una tela base realizada con compuesto de nylon 66 como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizó "un ensayo de análisis de propiedad de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" para el material compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

#### 35 Ejemplo 3

Excepto por el uso de látex (L1-2) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-2) fue de 100 partes) en lugar de látex (L1-1) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) fue de 100 partes), se realizaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (p3). Excepto por el uso de la composición de adhesivo (p3) en lugar de la composición de adhesivo (p1), se obtuvo una tela base realizada en un compuesto de nylon 66 como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizó "un ensayo de análisis de propiedades de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" para el material compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

#### 45 Ejemplo 4

Excepto por el uso de N,N-m-fenilendimaleimida (la cantidad de contenido de N,N-m-fenilendimaleimida fue de 25 partes) que era una dispersión acuosa que tenía una concentración del 50% en peso en lugar de 4,4'-difenilmetano bismaleimida (cantidad de contenido de 4, 4'-difenilmetano bismaleimida fue de 25 partes) que era una dispersión acuosa que tenía una concentración del 50% en peso, se realizaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 3 para obtener una composición de adhesivo (p4). Excepto por el uso de la composición de adhesivo (p4) en lugar de la composición de adhesivo (p1), se obtuvo una tela base realizada con un compuesto de nylon 66 como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizó "un ensayo de análisis de propiedades de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" para el material compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

#### 55 Ejemplo 5

Excepto por el uso de látex (L2) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A2) fue de 100 partes) en lugar de látex (L1-1) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) fue de 100 partes), se realizaron los mismos procedimientos como en el Ejemplo 1 para obtener una composición de adhesivo (p5). Excepto por el uso de la composición de adhesivo (p5) en lugar de la composición de adhesivo (p1), se obtuvo una tela base realizada con un material compuesto de nylon 66 como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizó "un ensayo de análisis de propiedades de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" para el material compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5

10 Ej. Comp. 1

Se añadieron resina de resorcinol-formaldehído líquida (RF1) (la cantidad de sólidos de resorcinol-formaldehído resina fue de 10 partes) y 65,2 partes de agua destilada al látex (L1-1) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) fue de 100 partes) y se agitó. Posteriormente, se dejó durante 20 horas a 25°C, y a continuación se mezcló negro de humo N330 (la cantidad de contenido de negro de humo fue de 100 partes) que era una dispersión acuosa que tenía una concentración del 25% en peso para obtener la composición de adhesivo (pc1). Excepto por el uso de la composición de adhesivo (pc1) en lugar de la composición de adhesivo (p1), se obtuvo una tela base realizada con un compuesto de nylon 66 como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizó "un ensayo de análisis de propiedades de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" para el material compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

15

20

Ej. Comp. 2

Excepto por el cambio de látex (L1-2) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-2) fue de 100 partes) a látex (L3) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A3) fue de 100 partes) para obtener una composición de adhesivo, la composición de adhesivo (pc2) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 4. Excepto por el uso de la composición de adhesivo (pc2) en lugar de la composición de adhesivo (p1), se obtuvo una tela base realizada con material compuesto de nylon 66 como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizó "un ensayo de análisis de propiedades de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" sobre el material compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

25

30

Ej. Comp. 3

Excepto por el cambio de látex (L1-1) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A1-1) fue de 100 partes) a látex (L4) (la cantidad de contenido de caucho de nitrilo altamente saturado (A4) fue de 100 partes) para obtener una composición de adhesivo, la composición de adhesivo (pc3) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Excepto por el uso de la composición de adhesivo (pc3) en lugar de la composición de adhesivo (p1), se obtuvo una tela base realizada en material compuesto de nylon 66 como material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado (un compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizó "un ensayo de análisis de propiedades de resistencia a la abrasión sobre el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado después del envejecimiento por calor" sobre el compuesto obtenido de esta manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

35

40

[Tabla 1]

Componentes compuestos		Partes
Zetpol 2000	(*1)	70
ZSC2095	(*2)	30
Negro de humo N550	(*3)	20
Ácido trimelítico Tri (2-etilhexilo)	(*4)	5
Difenilamina sustituida	(*5)	1,5
Sal de zinc de 2-mercaptopencimidazol	(*6)	1,5
Fibras cortadas de copoliparafenileno 3,4'-oxidifenileno tereftalamida	(*7)	5
$\alpha,\alpha'$ -bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 40% en peso	(*8)	7

## ES 2 784 681 T3

Componentes compuestos	Partes
<p>(*1) Caucho de nitrilo altamente saturado, índice de yodo 11, 36% en peso de la unidad monomérica de acrilonitrilo (fabricada por ZEON CORPORATION)</p> <p>(*2) Composición de caucho de nitrilo altamente saturado que incluye dimetacrilato de zinc (fabricado por ZEON CORPORATION)</p> <p>(*3) Nombre comercial "Seast SO" negro de humo (fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.)</p> <p>(*4) Nombre comercial "ADEKA CIZER C-8" plastificante (fabricado por ADEKA CORPORATION)</p> <p>(*5) Nombre comercial "Nocrac CD" agentes antienviejecimiento (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., LTD.)</p> <p>(*6) Nombre comercial "Nocrac MBZ" agentes antienviejecimiento (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., LTD.) Nombre comercial "Technora ZCF 1-12 T323SB 1mm" fibra de aramida tipo paramida,</p> <p>(*7) Una longitud promedio de fibra de 1 mm, un diámetro promedio de fibra de 12 μm (fabricada por TEIJIN LIMITED)</p> <p>(*8) Nombre comercial "PEROXYMON F-40", un agente de reticulación de peróxido orgánico (fabricado por NOF CORPORATION)</p>	

[Tabla 2]

	Ej.						Ej. Comp.		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Composición adhesiva	p1	p2	p3	p4	p5		pc1	pc2	pc3
Látex usado	L1-1	L1-1	L1-2	L1-2	L2		L1-1	L3	L4
Caucho de nitrilo altamente saturado en látex	A1-1	A1-1	A1-2	A1-2	A2		A1-1	A3	A4
Índice de yodo	9	9	30	30	11		9	32	35
Unidad de acrilonitrilo (%)	35,7	35,7	35,7	35,7	44,5		35,7	33,5	36,2
1,3-butadieno unidad *) (%)	58,6	58,6	58,6	58,6	50,5		58,6	63,0	63,8
Unidad de maleato de mono-n-butilo (%)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,0		5,7	-	-
Unidad de metacrilato (%)	-	-	-	-	-		-	3,5	-
Caucho de nitrilo altamente saturado (partes)	100	100	100	100	100		100	100	100
4,4'-difenilmetano bismaleimida (partes)	25	25	25	25	25		-	-	25
N,N-m-fenilendimaleimida (partes)	-	-	-	-	25		-	25	-
Resina de resorcinol-formaldehído (partes)	-	-	-	-	-		10	-	-
Peróxidos orgánicos (partes)	-	1,5	-	-	-		-	-	-
Negro de humo N330 (partes)	10	10	10	10	10		10	10	10
Pruebas de resistencia a la abrasión después del envejecimiento por calor	6	6	6	6	6		6	6	6
Resultados de evaluación	6	6	6	6	6		4	3	3
*) incluyendo partes hidrogenadas									

La Tabla 2 muestra que, en el caso en el que la composición de adhesivo de la invención comprendía: látex de un caucho de nitrilo altamente saturado, que comprendía la unidad monomérica de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, la unidad

5 monomérica de dieno conjugado y la unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y tenía un índice de yodo de 120 o menor; y se usó un agente de reticulación (que tenía 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula) que tenía dos grupos maleimida en una molécula, la tela base realizada en material compuesto de nylon 66 y un caucho de nitrilo altamente saturado (el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) tenía una propiedad de resistencia a la abrasión superior después del envejecimiento por calor (Ej. 1 a 5).

10 Por el contrario, cuando se usó una composición de adhesivo, que incluía látex de caucho de nitrilo altamente saturado y resina de resorcinol-formaldehído y no incluía un agente de reticulación que tenía 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula, y que no satisfacía los requisitos de la invención, el material compuesto de tela base de material compuesto de nylon 66 y un caucho de nitrilo altamente saturado (el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) tenía una propiedad de resistencia a la abrasión inferior después del envejecimiento por calor (Ej. Comp. 1).

15 Además, incluso cuando una composición de adhesivo incluía un agente de reticulación que tenía dos grupos maleimida en una molécula (un agente de reticulación que tiene dos o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula), era posible que dicha composición de adhesivo no satisficiera los requisitos de la invención al incluir látex de un caucho de nitrilo altamente saturado que no incluía la unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado; y cuando se usó dicha composición de adhesivo, tela base realizada en el material compuesto de nylon 66 y un caucho de nitrilo altamente saturado (el material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado) tenía una propiedad de resistencia a la abrasión inferior después del envejecimiento por calor (Ej. Comp. 2 y Ej. 20 Comp. 3).

## REIVINDICACIONES

1. Composición de adhesivo que comprende:

5 un látex de un caucho de nitrilo altamente saturado (A), que comprende del 10 al 55% en peso de una unidad monomérica de nitrilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, del 25 al 89% en peso de una unidad monomérica de dieno conjugado y del 1 al 20% en peso de una unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y tiene un índice de yodo medido según JIS K6235 de 120 o menor, y

10 un agente de reticulación (B) que tiene 2 o más grupos etilénicamente insaturados en una molécula y es al menos una maleimida seleccionada de entre el grupo que consiste en N,N-m-fenilendimaleimida, 4,4'-difenilmetano bismaleimida, bisfenol A difeniléter bismaleimida, 3,3'-dimetil-5,5'-dietil-4,4'-difenilmetano bismaleimida, y N,N-(4-metil-1,3-fenilen)bis(maleimida).

2. Composición de adhesivo según se define en la reivindicación 1, en la que dicha unidad monomérica de monoéster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado es una unidad monomérica de monoalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado.

15 3. Composición de adhesivo según se define en la reivindicación 2, en la que dicha unidad monomérica de monoalquiléster de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado es una unidad de maleato de mono-n-butilo.

4. Composición de adhesivo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho adyuvante de reticulación (B) se añade en un estado disperso en agua (dispersión acuosa) al látex de caucho de nitrilo altamente saturado (A).

20 5. Composición de adhesivo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho adyuvante de reticulación (B) está contenido en un intervalo de 1 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho de nitrilo altamente saturado (A).

6. Composición de adhesivo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que incluye además un agente de reticulación, preferentemente un agente de reticulación de peróxido orgánico.

25 7. Composición de adhesivo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye además un agente de refuerzo.

8. Composición de adhesivo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el agente de refuerzo se selecciona de entre negro de humo y sílice.

30 9. Material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado en el que el material base de fibra y el caucho de nitrilo altamente saturado están unidos por la composición de adhesivo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado según se define en la reivindicación 9, en el que el material compuesto es una correa, una manguera, un diafragma o un neumático.

35 11. Material compuesto de un material base de fibra y un caucho de nitrilo altamente saturado según se define en la reivindicación 9 o 10, en el que el material base de fibra es un código o una tela tejida.