



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1004995-9 A2**

(22) Data de Depósito: 19/11/2010
(43) Data da Publicação: 12/03/2013
(RPI 2201)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 9/02
C08L 23/26
C08J 7/04
C08F 8/04

(54) Título: SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE HIDROGENADA, CARBOXILADA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE, CARBOXILADA, PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE MATERIAIS DE SUBSTRATO, COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE, MATERIAL DE SUBSTRATO REVESTIDO, PROCESSO PARA PRODUZIR MATERIAIS COMPÓSITOS, MATERIAIS COMPÓSITOS

(30) Prioridade Unionista: 19/11/2009 EP 09176534.7

(73) Titular(es): Lanxess Deutschland Gmbh

(72) Inventor(es): Daniel Gordon Duff, Lars Krueger, Matthias Soddemann, Sigrun Stein

(57) Resumo: SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE HIDROGENADA, CARBOXILADA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE HIDROGENADA, CARBOXILADA, PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE MATERIAIS DE SUBSTRATO, COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE, MATERIAL DE SUBSTRATO REVESTIDO, PROCESSO PARA PRODUZIR MATERIAIS COMPÓSITOS, MATERIAIS COMPÓSITOS. São providenciadas novas suspensões aquosas estáveis de uma borracha de nitrila funcionalizada completamente ou parcialmente hidrogenada, com conteúdo de emulsificante muito baixo e pequeno diâmetro de partícula, assim como o é um processo para produção destas e o uso destas para produzir materiais compósitos através de revestimento de materiais de substrato com a suspensão.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **“SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE HIDROGENADA, CARBOXILADA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE HIDROGENADA, CARBOXILADA, PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE MATERIAIS DE SUBSTRATO, COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE, MATERIAL DE SUBSTRATO REVESTIDO, PROCESSO PARA PRODUZIR MATERIAIS COMPÓSITOS, MATERIAIS COMPÓSITOS”**.

A presente invenção se refere às novas suspensões aquosas estáveis de partícula fina, de uma borracha de nitrila funcionalizada, completamente ou parcialmente hidrogenada, para um processo de produção da mesma, e para uso das suspensões.

Borrachas de nitrila ("NBR") são borrachas que são copolímeros ou terpolímeros de pelo menos uma nitrila α,β -insaturada de pelo menos um dieno conjugado, se apropriado, de um ou mais outros monômeros copolimerizáveis. Borrachas de nitrila hidrogenadas ("HNBR") são borrachas de nitrila correspondentes nas quais as ligações duplas C=C das unidades de dieno incorporadas no polímero foram completamente ou parcialmente hidrogenadas seletivamente.

Ambas NBR e HNBR têm por muitos anos ocuparam uma posição segura no setor de elastômeros de especialidade. Elas têm um perfil de propriedade excelente na forma de resistência a petróleo excelente, boa resistência ao calor e excelente resistência a ozônio e produtos químicos, sendo que esta última resistência é ainda maior para HNBR do que para NBR. Além disso, elas têm propriedades mecânicas muito boas, e também boas características de desempenho. Elas são, portanto, amplamente usadas em uma vasta gama de setores de aplicação, e por meio de exemplo são usadas para produzir gaxetas, mangueiras, cintos de segurança e elementos amortecedores no setor automobilístico, e também para estatores, selos de perfuração de poço e selos de válvula no setor de produção de petróleo, e também para diversos componentes na indústria elétrica, e também na engenharia mecânica e construção naval. Há uma ampla variedade de tipos comercialmente disponíveis, e estes se caracterizam por diferentes monômeros, pesos moleculares, polidispersibilidades, e também propriedades físicas e mecânicas, como uma função do setor de aplicação. Especificamente, há demanda crescente para os tipos de padrão, mas também para tipos de especialidade compreendendo termonômeros específicos ou funcionalização específica.

A produção industrial de borrachas de nitrila procede quase que exclusivamente através do que é conhecido como polimerização por emulsão, que é realizada na presença de quantidades relativamente grandes de emulsificadores. Após o processo de polimerização, o látex de NBR resultante, que é uma suspensão das partículas de polímero

sólido na água, estabilizada pelo emulsificador presente é coagulada em uma primeira etapa que usa sais ou ácidos, e a NBR sólida é isolada. Se a intenção é proceder para hidrogenação da NBR para fornecer HNBR, a referida hidrogenação da mesma forma usa métodos anteriores conhecidos na técnica, por exemplo, com o uso de catalisadores de hidrogenação homogêneos ou heterogêneos baseados em ródio, rutênio ou titânio ou, como alternativa, platina, irídio, paládio, rênio, ósmio, cobalto ou cobre, seja na forma de metal ou na forma de compostos de metal. Na indústria, a hidrogenação referida é freqüentemente realizada em uma fase homogênea, i.e. em um solvente orgânico.

O uso de HNBR para a produção de cintos em V, cintos dentados e correias transportadoras é conhecido. Estes itens são compostos de uma combinação de um material de substrato feito de fibras (e.g. tecido de poliamida, tecido de poliéster, corda de vidro, corda de poliamida aromática, etc.) de uma pluralidade de camadas de borracha. Há outros itens de borracha tendo uma estrutura semelhante, por exemplo, membranas, mangueiras, contêineres, balões e pneus. Em todos os casos é importante projetar a ligação entre a superfície do material de substrato e a borracha de modo que esta não seja o ponto de fraqueza dentro do sistema de composto. A maioria dos materiais de substrato usados hoje em dia, inclusive os usados na produção de pneus, são, portanto, primeiro tratados com látices, e há, portanto, demanda crescente por estes. Um fator particularmente muito importante aqui é a boa adesão da borracha à superfície do material de substrato. Estes látices são suspensões das partículas de borracha sólida apropriadas na água. Eles são com freqüência usados em composições aglutinantes que também compreendem resinas/endurecedores e que são conhecidos nos livros especializados como "banhos RFL" ("banhos de resorcinol-formaldeído-látex") (veja, for exemplo, **EP-A-0 381 457**).

US-A-4.452.950 descreve um processo para hidrogenação de ligações duplas de carbono em um polímero que está presente na forma de um látex. O processo de hidrogenação usa um oxidante, um agente redutor na forma de hidrazina ou hidrato de hidrazina e um inibidor de íons de metal. Por meio de exemplo, é possível usar látices de NBR que são obtidos via polimerização por emulsão aquosa, e é preferível usar estes sem coagulação anterior e sem o uso de solvente orgânico (coluna 3, linhas 8-11). Estes látices são, portanto, suspensões das partículas de NBR estabilizadas por emulsificadores na água. O processo de hidrogenação, portanto, de modo correspondente, fornece um látex de NBR. Os exemplos mostram que o grau alcançável de hidrogenação é no máximo de 82%, pelo menos 18% das ligações duplas são retidas. A razão para os graus relativamente baixos de hidrogenação é que o teor de gel aumenta notavelmente em conversões maiores. Partículas de gel dentro do látex enfraquecem as propriedades mecânicas de produtos de borrachas produzidos pelo látex. Uma vez que o processo de polimerização por emulsão de NBR é realizado na presença de emulsificadores, o látex de HNBR resultante necessariamente

também compreende emulsificadores, com as desvantagens que o acompanham descritas em uma etapa posterior abaixo. Os látices de HNBR produzidos desta forma, portanto, não cumprem todas as exigências.

A produção de látices, i.e. suspensões de partículas de borracha sólidas em uma fase aquosa, também usa processos de cisalhamento. Aqui, uma solução orgânica do polímero na forma de fase orgânica líquida é colocada em contato com uma fase aquosa, usando uma taxa de cisalhamento alta. Emulsificadores ou misturas de emulsificadores com outros auxiliares estão presentes aqui somente na fase aquosa ou em ambas as fases, para melhorar o efeito emulsificador. Decapagem, despressurização ou outros métodos destilativos são usados para remover o solvente das emulsões obtidas pela referida rota, e as suspensões assim produzidas são, portanto, inicialmente de concentração relativamente baixa (outro termo por vezes usado em livros especializados sendo "látex fino"). Estas suspensões são convertidas à concentração final desejada por meio de exemplo via processos posteriores de destilação, centrifugação ou cremagem. No entanto, os processos de emulsificação deste tipo são acompanhados de altas taxas de cisalhamento visto que esta é a única forma de obter emulsões estáveis de partículas finas (e suspensões correspondentes após concentração), e seu uso na indústria requer muitos recursos em termos de aparelhagem e energia. Quantidades relativamente grandes de emulsificadores são, além disso, necessárias. Isto é desvantajoso visto que o látex permanece na forma de um componente solúvel em água nos materiais de borracha compostos, mas não são concomitantemente vulcanizados, e o resultado pode, portanto, prejudicar as propriedades mecânicas do componente de borracha finalizado. Elas também causam aglutinação indesejada de contaminantes dentro dos moldes usados para produzir os componentes de borracha. Outra desvantagem específica é que os resíduos de emulsificadores podem, em virtude de suas propriedades surfactantes, ter um efeito adverso sobre a adesão de HNBR a materiais de substrato em fibras de reforço específicas.

EP-A-0 240 697 descreve a produção análoga de um látex de borracha de nitrila altamente saturado. As borrachas de nitrila altamente saturadas usadas compreendem copolímeros tendo unidades repetidas de uma nitrila α,β -insaturada e de um dieno conjugado, e terpolímeros correspondentes com unidades repetidas adicionais de um ou mais termonômeros copolimerizáveis também são usados. Uma solução da borracha de nitrila altamente saturada, cujo número de iodo é de no máximo 120, em um solvente inerte não-miscível em água é adicionada à água contendo o emulsificador. A emulsificação mecânica, i.e. emulsificação alcançada através da introdução de energia, é usada para formar uma emulsão de óleo em água, que é, portanto, uma emulsão de líquido a líquido. O solvente é então removido disto via métodos de destilação convencionais (stripping com vapor ou "stripping de vapor"), e a fase aquosa restante é concentrada. As moléculas de

borracha se tornam, em seguida, presentes com estabilização via moléculas emulsificadoras na água, isto sendo um sistema de sólido a líquido. A fase aquosa pode compreender outras quantidades em excesso de emulsificador, junto com a quantidade de emulsificador absorvida na superfície das partículas de borracha e necessárias para a estabilização das

5 partículas de borracha. A centrifugação é, em seguida, usada para remover água do látex, e a concentração do referido emulsificador em excesso presente nesta água é a mesma presente na água que permanece dentro do látex. O processo de centrifugação, portanto remove somente aquela porção do emulsificador que não é absorvida na superfície da borracha e não é necessária para estabilizar as partículas de borracha dentro da água. Há,

10 portanto, um limite sobre a quantidade máxima de emulsificador que o processo de centrifugação pode de fato remover. Se outra tentativa tivesse de ser feita para retirar ainda mais quantidades de emulsificador do látex via centrifugação ou outros métodos, o resultado seria a coagulação da borracha, portanto fornecendo partículas com diâmetros médios bem maiores do que 1 micrômetro. Esta rota clássica dada em EP-A-0 240 697 para a produção

15 de látices não permite a produção de borrachas de partículas finas que tem somente teor de emulsificador muito baixo, mas que, apesar disso, formam suspensões estáveis. A descrição de EP-A-0 240 697 afirma que para obter um látex estável é necessário usar de 1 a 20 partes por peso do emulsificador, com base em 100 partes por peso da HNBR, e também fixar um pH de 8 a 13. No Exemplo 2, a concentração de emulsificador é 5%, com base na

20 borracha. A solução da borracha de nitrila saturada usada para a produção de látex pode ser a solução obtida no final do processo de hidrogenação após diluição posterior opcional, ou pode ser uma solução obtida via dissolução de sólido, HNBR previamente isolado em um solvente. O exemplo de EP-A-0 240 697 usa uma mistura de solvente feita de tolueno e dicloroetano ou de ciclohexano e metal etil cetona. A descrição menciona em princípio,

25 como solventes, solventes aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno, hidrocarbonetos halogenados, tais como dicloroetano e clorofórmio, ou cetonas, tais como metil etil cetona e acetona, e também tetraidrofurano (THF). De acordo com nossas próprias investigações, no entanto, não é possível usar acetona ou THF para o processo descrito em EP-A-0 240 697, uma vez que ambos os solventes são solúveis em qualquer razão com água, e, portanto não

30 podem *per se* formar uma emulsão, e o princípio todo do processo de EP-A-0 240 697 é, logo, inaplicável. Os emulsificadores usados compreendem emulsificadores aniônicos, se apropriado em combinação com emulsificadores não-iônicos. O tamanho (i.e. o diâmetro) das partículas de borracha suspensas estabilizadas via quantidades apropriadas de emulsificador dentro do látex é determinado pelas condições de emulsificação usadas, i.e. a

35 quantidade de água e de emulsificador, e também a quantidade de energia introduzida (e.g. na forma de taxa de agitação), e é estabelecido como de 0,05 a 5 μm . É significativo que estas são partículas de polímeros estabilizadas por emulsificadores em suspensão. A HNBR

não contém ou contém muito pouco gel. A descrição experimental nos exemplos inclui látices estabilizados por emulsificadores com cerca de 45% de teor de sólidos (borracha), com pH na faixa de 9 a 9,5 e com um diâmetro de partícula médio de 0,32 a 0,61 μm , determinado por um microscópio de elétrons. Outra desvantagem do referido processo é que a distribuição do tamanho das partículas é necessariamente ampla quando os processos de emulsificação mecânica são usados. Além disso, a troca de substâncias das partículas é inibida por emulsificadores na fase limite, e isto torna mais difícil o uso de processos convencionais de concentração por evaporação ou destilação para remover o solvente retido dentro das partículas. Por causa do teor dos emulsificadores, é provável que ocorra formação de espuma durante o processo de concentração, e isto contribui para a dificuldade de alcançar remoção do solvente sob condições práticas, especificamente sob condições industriais. Por fim, a etapa de centrifugação também é problemática. EP-AM 240 697 estabelece uma exigência de 15 minutos em 3000 revoluções por minuto para remover o emulsificador excessivo e concentrar o látex, e isto é um obstáculo considerável para a produção em escala industrial. O fato de que uma centrífuga pode ser usada para concentrar o látex necessariamente também implica estabilidade de armazenagem restrita com relação à sedimentação. Conforme descrito acima, não será possível remover o emulsificador completamente. No entanto, os resíduos do emulsificador são desvantajosos, ainda conforme descrito acima.

O processo descrito em **EP-A-0 704 459** é em princípio o mesmo que o descrito em *EP-A-0 240 697* para a produção de látices de HNBR estabilizados por emulsificadores, o termo usado no referido documento sendo "fase reversa de emulsão". Novamente, de acordo com **EP-A-0 285 094**, a produção de látices de co- ou termopolímeros de HNBR é alcançada pela mistura de uma solução orgânica da HNBR com uma fase aquosa contendo emulsificador, obtendo assim uma emulsão líquido a líquido óleo-em-água, e em seguida obtendo o solvente, obtendo assim uma suspensão de HNBR contendo emulsificador na água. Para obter uma suspensão estável, o processo de emulsificação deve ser realizado com um nível alto de introdução de energia por meio de agitação vigorosa. O método de marcha de obtenção adicional é idêntico ao constante em **EP-A-0 240 697**. Os látices obtidos têm concentrações de sólidos de cerca de 45% por peso e pH de 9 a 9,5. Nem **EP-A-0 704 459** nem **EP-A-0 285 094** fornecem qualquer instrução ou informação sobre a possibilidade de produzir látices de HNBR de partículas finas que têm estabilidade adequada e não aglomeram, sem uso de quantidades relativamente grandes de emulsificador.

EP-A-0 252 264 também divulga a produção de látices de HNBR para revestimento de materiais de substrato. Aqui, o polímero de HNBR é primeiro dissolvido em um solvente orgânico ou uma mistura solvente, que ou tem solubilidade em água baixa e forma um

azeotrópo com a água, com mais de 50% de teor do solvente, ou tem um ponto de ebulição abaixo de 95°C. Os solventes orgânicos mencionados são 3-clorotolueno, di-isobutil cetona, metil isobutil cetona e metilisopropil cetona. A fase orgânica resultante é emulsificada em água por técnicas conhecidas *per se* usando emulsificadores aniônicos, catiônicos ou não-
5 iônicos ou metilcelulose. O solvente orgânico é então removido através de métodos conhecidos, tais como destilação. Por meio de exemplo, esta rota pode ser usada para obter látices com até 19% de teor de sólidos e com um tamanho médio de partícula de 480 µm (Exemplo 2). No entanto, este tipo de tamanho de partícula é muito grande para justificar o termo "látex" no sentido mais limitado. O látex é, portanto, inadequado como
10 componente para uma inclinação para revestimento industrial de materiais de substrato. O referido processo também tem os mesmos problemas de teor de emulsificador que **EP-A-0 240 697**.

EP-A-0 863 173 divulga um processo para produção de suspensões de polímeros estabilizados por emulsificadores de partículas finas com tamanhos de partículas de
15 polímero de 0,1 a 50,0 µm, especificamente de preferência de 0,1 a 2 µm (d_{50} determinada via ultracentrífuga, de acordo com J. Coll. Polym. Sci, 267 (1989), 1113). Aqui, uma emulsão água-em-óleo é primeiro convertida em emulsão óleo-em-água via exposição a cisalhamento (inversão da fase 30). A emulsão água-em-óleo usada é composta de uma fase orgânica de um solvente miscível em água, orgânico, no qual o polímero tem sido
20 dissolvido, e de uma fase aquosa. Caso o referido processo deva ser realizado de forma bem sucedida, é essencial que a viscosidade específica da fase orgânica fique na faixa de 1,0 a 20 000 mPa x s (medida a 25°C), a tensão de superfície entre a fase orgânica e aquosa seja de 0,01 a 30 mN/m, o tamanho da partícula da água emulsificada na fase orgânica seja de 0,2 a 50 µm e a razão por volume da fase orgânica a aquosa fique na faixa
25 de 80:20 a 20:80. O cisalhamento deve, além disso ser aplicado com uma taxa de cisalhamento específica de 1×10^3 a 1×10^8 watts por cm^3 . A lista de polímeros que podem ser usados neste processo de cisalhamento é muito variada, uma opção *inter alia* sendo borracha de nitrila hidrogenada. Novamente, o uso de emulsificadores é descrito como uma exigência para este processo de inversão de fase, e os exemplos usam 4,7 partes por peso
30 para 100 partes por peso de polímero. O solvente orgânico é removido de forma convencional, e.g., via destilação, despressurização, osmose reversa, devolatilização ciclone ou pulverização através de um bocal. A ênfase em EP-A-0 863 173 é em borrachas de butil e borrachas de butil halogenadas. Neste caso, o processo de cisalhamento específico pode produzir látices com tamanhos médios de partículas de borracha de 0,28 a
35 1,9 µm.

Uma desvantagem compartilhada pelos documentos de técnicas anteriores supramencionados é que os látices resultantes compreendem quantidades relativamente

grandes de emulsificadores. Os referidos emulsificadores ou são derivados do processo de polimerização por emulsão de NBR real ou têm de ser adicionados separadamente durante a produção do látex para estabilizar a emulsão óleo-em-água que é um estágio intermediário na produção do látex. Sem emulsificador é impossível alcançar uma emulsão óleo-em-água estável, i.e., o emulsificador é necessário para alcançar estabilidade da fase de "óleo" líquido (borracha em solvente). Em tal conjuntura, a borracha ainda não está presente na forma de sólido. Sem emulsificador, as gotículas resultantes imediatamente recoalescem, e é impossível alcançar uma suspensão de partículas finas após um processo de concentração por evaporação. As desvantagens da presença do emulsificador foram descritas em detalhes acima.

A partir da técnica anterior, o **objeto da presente invenção** consistiu em fornecer especificamente suspensões aquosas de partículas finas que são, no entanto, estáveis e compreendem completamente ou parcialmente borrachas de nitrila hidrogenadas com alta concentração de sólidos, onde o teor do emulsificador da mesma deve ser minimizado. O teor de ligações duplas deve, ainda, ser ajustável dentro de uma variação ampla, e um teor inferior a 5% deve, especialmente, ser alcançável. A suspensão de partículas finas deve, o máximo possível, não compreender gel. Outro objeto da invenção era permitir a produção destas suspensões por meio de um processo que é simples e não requer maiores recursos em termos de aparelhagem.

Surpreendentemente, tem sido constatado que suspensões estáveis, aquosas de partículas finas podem ser obtidas se borrachas carbóxi-funcionalizadas específicas, completamente ou parcialmente hidrogenadas forem precipitadas a partir de solução orgânica adicionando uma fase aquosa com pH de pelo menos 6. Ao contrário da técnica anterior, isto não requer qualquer adição de emulsificador. As referidas suspensões, portanto, exibem teor de emulsificador muito baixo ou, de fato, são livres de emulsificador.

A invenção, portanto, fornece uma suspensão aquosa de uma borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada, que apresente um teor de emulsificador de no máximo 1 parte por peso, com base em 100 partes por peso da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada, onde o diâmetro médio de partícula da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada na suspensão fica na faixa de 0,01 a 0,9 micrômetro, medidos por meio de espalhamento de luz dinâmico.

O espalhamento de luz dinâmico é também chamado espectroscopia de correlação de fótons. É preferível que o diâmetro médio de particular da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada na suspensão, de acordo com a invenção (determinado via espalhamento de luz dinâmico), fique na faixa de 0,05 a 0,8 micrômetros e especificamente, de preferência, na faixa de 0,08 a 0,5 micrômetros.

Como alternativa ao método de espalhamento de luz dinâmico, é possível também usar o método de difração a laser para determinar o diâmetro das partículas da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada presentes na suspensão, de acordo com a invenção. O diâmetro de partícula é determinado aqui na forma do que é conhecido como o valor d_x (onde x é no máximo 100). O método de avaliação aqui é ponderado pela intensidade. Quando o diâmetro de partícula determinado por meio de difração a laser é determinado para um valor d_x é y micrômetro, isto significa que o diâmetro de $x\%$ das partículas é y micrômetro ou menor. No contexto desta definição, a presente invenção abrange uma gama de suspensões que se estende de suspensões que têm um diâmetro de partícula d_{50} de 0,01 micrômetro (significando que o diâmetro de 50% das partículas é no máximo 0,01 micrômetro) até suspensões que têm um diâmetro de partícula d_{50} de 0,9 micrômetro (significando que o diâmetro de 50% das partículas é no máximo 0,9 micrômetros).

A concentração de sólidos da suspensão, de acordo com a invenção, em relação à borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada, é geralmente de 5 a 65% por peso, de preferência, de 20 a 60% por peso, especificamente, de preferência, de 25 a 55% por peso e especificamente de 25 a 51% por peso. Além disso, de fato, não há teor de gel.

O pH de suspensões, de acordo com a invenção, geralmente é maior ou igual a 4, de preferência maior ou igual a 6, e muito especificamente, de preferência, maior ou igual a 8. O pH de suspensões, de acordo com a invenção, é, além disso, menor ou igual a 14, de preferência menor ou igual a 13 e especificamente de preferência menor ou igual a 12. O pH das suspensões fica, portanto, geralmente, na faixa de 4 a 14 de preferência de 6 a 12, especificamente de preferência de 8 a 12.

As suspensões, que também podem ser chamadas "látices", de preferência compreendem no máximo 0,5 parte por peso e especificamente, de preferência, menos de 0,9 parte por peso, de emulsificador, com base em 100 partes por peso da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada. Elas, portanto, apresentam somente uma quantidade muito pequena de emulsificador ou de fato ausência completa de emulsificador. Se o emulsificador ainda estiver presente na suspensão, sujeito ao valor limitante supramencionado de 1 parte por peso, o emulsificador deriva, por meio de exemplo, da produção da borracha de nitrila carboxilada real, que geralmente toma a forma de um processo de polimerização por emulsão, onde, como função do método de marcha de obtenção/purificação, certas quantidades do emulsificador procedem concomitantemente através do estágio a jusante, i.e. o processo de hidrogenação, e por sua vez são encontradas dentro do produto. No entanto, o processo, de acordo com a invenção, é especificamente superior aos processos de técnicas anteriores descritos de forma que,

durante a produção da suspensão estável de partículas muito finas por meio do processo, de acordo com a invenção, é especificamente não necessário adicionar qualquer emulsificador durante o processo de precipitação: a precipitação da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada causa as suspensões estáveis desejadas, mesmo sem adição de emulsificador. A estabilidade excelente é discernível a partir do fato de que as suspensões, com alta concentração de sólidos, são resistentes à separação e aglomeração ao longo de um período de vários meses. A referida resistência à separação pode, por meio de exemplo, ser determinada por retroespalhamento de luz proveniente das suspensões, de acordo com a invenção, usando um TURBISCAN ma 2000 da Formulation SA: a diminuição na proporção de luz retroespalhada aqui indicada no eixo de longo alcance é tão pequena que pode ser considerada insignificante. A resistência à aglomeração também é determinada pelo uso de espectroscopia de correlação de fótons: É constatado aqui que o diâmetro médio de partícula não se altera nem quando as suspensões são submetidas à armazenagem prolongada.

A invenção fornece um processo para produzir uma suspensão aquosa de uma borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada, caracterizada pelo fato de

- 1) uma borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada ser primeiro dissolvida em um solvente orgânico para formar uma fase orgânica
- 2) a fase orgânica ser, em seguida, colocada em contato com uma fase aquosa, cujo pH é pelo menos 6, onde a água dissolve completamente ou parcialmente no solvente orgânico, a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada se precipita, e portanto, se forma uma suspensão, e
- 3) o solvente orgânico ser completamente ou parcialmente removido.

O processo, de acordo com a invenção, usa um ou mais solventes orgânicos. É importante que a água usada na etapa 2) dissolva completamente ou parcialmente no solvente sob as condições de pressão e temperatura selecionadas para o processo de precipitação. Tem provado ser vantajosa a utilização de solventes orgânicos em que pelo menos 10% por peso de água, com base na quantidade total do solvente usado, se dissolve no solvente sob as condições do processo de precipitação. É preferível usar um ou mais solventes orgânicos que passam por mistura completa em qualquer razão com água sob as condições de precipitação selecionadas (temperatura e pressão). Exemplos de solventes orgânicos que podem ser usados são acetona, metal etil cetona, ácido fórmico, ácido acético, tetrahidrofurano, dioxano, ou uma mistura de dois ou mais dos solventes mencionados. É dada preferência à acetona e tetrahidrofurano.

Na etapa 1) do processo, de acordo com a invenção, a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada é dissolvida no solvente orgânico

para formar a “fase orgânica”. Isto é, tipicamente, dissolução completa. A concentração da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada na fase orgânica (i.e. totalidade do solvente e borracha de nitrila) é geralmente de 0,1% por peso a 30% por peso, de preferência de 1% por peso a 20% por peso e especificamente, de preferência, de 2% por peso a 18% por peso.

A produção da fase orgânica é alcançada ou porque a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada é diretamente dissolvida na quantidade total de solvente orgânico fornecida ou primeiramente dissolvida em uma quantidade relativamente pequena, i.e. em uma concentração maior, e em seguida é diluída através de uma nova adição de solvente. O processo de dissolução ocorre em uma temperatura na faixa de 0°C a 200°C, de preferência na faixa de 10°C até o ponto de ebulição do solvente usado, em pressão atmosférica.

A fase orgânica resultante às vezes compreende pequenas quantidades de água e substâncias básicas. Estas podem, por meio de exemplo, derivar da polimerização e marcha de obtenção da borracha de nitrila carboxilada e podem também ter permanecido nela através do processo de hidrogenação. As referidas quantidades pequenas de água e substâncias básicas podem, além disso, também ter sido inseridas na fase orgânica por meio do solvente usado, e isto é verdade especificamente quando o solvente é reciclado. Tem provado ser vantajoso que quando pequenas quantidades de água e substâncias básicas estão presentes a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada ainda é solúvel no solvente orgânico. A quantidade residual de água no solvente usado para dissolução da borracha é de preferência menor que 7% por peso e especificamente de preferência menor que 2% por peso. Se o solvente forma um azeótropo com a água, e se a borracha carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada é solúvel no azeótropo, é preferível, para facilitar a marcha de obtenção subsequente do solvente, usar uma fase orgânica na forma de uma mistura azeotrópica de solvente água, ou de uma mistura de solvente e água onde o ponto de ebulição da mistura difira só um pouco (+/- 2°C) do ponto de ebulição da mistura azeotrópica. Se THF for usado como solvente, um azeótropo de THF/água compreende 6% por peso ou menos de água, em função da pressão na qual o processo de destilação foi realizado. Se for usado solvente fresco, isto geralmente não compreende quaisquer substâncias básicas. Se for usado solvente reciclado proveniente de condução anterior do processo, de acordo com a invenção, pode haver teor residual de base presente que não foi removido durante a etapa de separação, em uma concentração que é preferivelmente menor do que 0,1 mol/L, e especificamente, de preferência, menor do que 0,01 mol/L. Em uma modalidade preferencial do processo, também é possível que todos os componentes básicos sejam adicionados à solução de polímero, e que seja usada água neutra para o processo de precipitação.

Na etapa 2), a fase orgânica compreende a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada em forma dissolvida é colocada em contato com uma fase aquosa, cujo pH é pelo menos 6, onde a água dissolve completamente ou parcialmente no solvente, e a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou
5 parcialmente hidrogenada se precipita e forma uma suspensão.

A temperatura da fase orgânica antes da adição da fase aquosa é geralmente acima de 0°C e abaixo do ponto de ebulição do solvente orgânico, na pressão em que o processo de precipitação é realizado. É preferível na faixa de 10°C a 50°C. O processo de precipitação pode, em princípio, ser realizado a qualquer pressão, mas é preferível que o
10 mesmo ocorra em pressão atmosférica.

Em outra variante preferível, a fase aquosa pode também ter sido misturada com uma fase de vapor de água. Sob tais condições, uma parte do solvente vaporiza diretamente durante o processo de precipitação, com condensação de água, desta forma simplificando a marcha de obtenção subsequente. É preferível que o processo de
15 precipitação seja, em seguida, realizado em um bocal.

Um fator importante para a condução do processo, de acordo com a invenção, é que o pH da fase aquosa usado para o processo de precipitação seja pelo menos 6, preferivelmente na faixa de 7 a 14 e especificamente, de preferência, na faixa de 9 a 13.

O pH da fase aquosa é geralmente fixado através da adição de uma ou mais
20 substâncias básicas, de preferência hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de lítio, fosfato de sódio, fosfato de potássio, fosfato de lítio, amônia, aminas alifáticas ou aromáticas primárias, secundárias ou terciárias, e especificamente de preferência aminas alifáticas primárias tendo porções de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono, especificamente metilamina e etilamina,
25 aminas alifáticas secundárias tendo porções de hidrocarbonetos de 1 a 20 átomos de carbono tendo comprimento de cadeia lateral idêntico ou diferente, especificamente dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, metiletilamina, metilpropilamina, etilpropilamina ou di-isopropilamina, ou outros de aminas alifáticas terciárias tendo porções de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono tendo comprimento de cadeia lateral
30 idêntico ou diferente, especificamente tripropilamina, trietilamina, trimetilamina, dimetiletilamina ou metiletilpropilamina, ou seus derivados.

Outra possibilidade é a(s) substância(s) básica(s) ser(em) misturada(s) com sais mono-di-ou trivalentes, e.g. cloreto de sódio, cloreto de cálcio ou cloreto de alumínio em concentrações abaixo da concentração de coagulação crítica do látex. É preferível que a
35 concentração de sais deste tipo na fase aquosa seja inferior a 0,1 mol/L. Também é possível adicionar ácidos, e.g. ácidos inorgânicos, de preferência ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido nítrico, ou ácidos orgânicos, de preferência ácido fórmico, ácido

acético ou ácido propiônico, ou outros sais destes, para alcançar o pH desejado.

A pessoa versada na técnica é ciente das regras de equilíbrio ácido-base que são necessárias para estabelecer um pH dentro da faixa acima determinada. No caso do uso preferencial de aminas, é aconselhável usar uma concentração de 0,0001 mol/l a 5,6 mol/l da base na fase aquosa, de preferência de 0,001 a 1,2 mol/l e especificamente de preferência de 0,01 a 0,5 mol/l.

A qualidade da água usada pode ser a que geralmente é disponível, ou pode ser usada água com teores de íons relativamente baixos; é preferível usar água com baixo teor de íons, e é dada preferência específica para água deionizada.

Em uma modalidade alternativa, o procedimento no processo de acordo com a invenção também pode ser aquele em que a fase aquosa que é usada e com a qual a fase orgânica é colocada em contato na etapa 2) não tem o pH básico supramencionado, em vez disso tem um pH de pelo menos 3, preferivelmente de 4 a 8, especificamente de preferência de 5 a 8, à medida que a fase orgânica compreende uma quantidade de base suficiente para dar um pH na faixa de pelo menos 6, de preferência de 7 a 14 e especificamente de preferência de 9 a 13 quando as fases orgânica e inorgânica são colocadas em contato na etapa 2). As quantidades de base na fase orgânica podem, conforme descrito em uma etapa anterior acima, derivado da polimerização e marcha de obtenção da borracha de nitrila carboxilada, ou do uso de solvente reciclado. Nesta modalidade alternativa não há, portanto, exigência de adição separada de uma base à fase aquosa.

A dissolução da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada pode ocorrer em vasos ou reatores convencionais. Uma variante preferencial é fornecida por recipientes agitados que dispõe de unidades agitadoras convencionais e conhecidas por alguém versado na técnica, exemplos sendo agitadores com lâminas, agitadores com lâminas cruzadas, e agitadores com lâminas oblíquas, agitadores de hélice, agitadores de gaveta e agitadores impulsores. Os recipientes agitados podem ter defletores.

A referida fase orgânica é, em seguida, colocada em contato com a fase aquosa, e a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada se precipita, e a suspensão de acordo com a invenção se forma.

Durante este processo de precipitação, a borracha de nitrila é separada da fase orgânica através da adição de precipitado, neste caso água no pH fixado, na forma de sólido completamente ou parcialmente insolúvel. Diversas variantes de tecnologia de processo podem ser usadas aqui. Uma variante preferencial do processo de precipitação consiste em escorrer a fase aquosa para um recipiente agitado que compreende a solução orgânica da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada. A adição é realizada, de preferência, em um tempo mínimo menor que 100 segundos, especificamente de preferência menor que 30 segundos, por meio de um alimentador tip. O recipiente

agitado tem unidades agitadoras convencionais conhecidas por uma pessoa versada na técnica. É dada preferência a agitadores multietapas, sendo exemplos agitadores de lâminas oblíquas multietapas, ou agitadores MIG multietapas. O consumo de energia no recipiente agitador é de preferência de 3 a 0,001 W/l, especificamente de preferência de 0,3 a 0,01 W/l. Os recipientes agitadores geralmente não têm somente a unidade agitadora, mas também defletores. O tempo necessário para o processo de precipitação é o total do tempo de adição e o tempo de mistura. O tempo de mistura para um tanque agitado operado industrialmente é, conforme a pessoa versada na técnica tem ciência, tipicamente baixo, sendo na faixa de 100 segundos ou menos. O consumo de energia específico, baseado em volume, é calculado a partir do tempo necessário para o processo de precipitação multiplicado pelo consumo de energia. O consumo de energia para o processo de precipitação é, portanto, de preferência, menor do que $6 \cdot 10^5$ J/m³ e especificamente, de preferência, menor do que $3,3 \cdot 10^4$ J/m³, conforme pode ser calculado a partir dos dados numéricos acima.

Em outra variante preferencial do processo de precipitação, a fase orgânica é colocada em contato contínuo com a fase aquosa. É dada preferência específica aqui ao uso de um bocal misturador, e outra variante preferencial opera com um misturador estático. Em outra variante preferencial, um bocal misturador e um misturador estático são ligados em série. Bocais misturadores e misturadores estáticos são conhecidos por uma pessoa versada na técnica e podem ser projetados em conformidade com a técnica anterior. As perdas de pressão nos bocais misturadores e misturadores estáticos são de preferência menores que 10 bar, especificamente de preferência menores que 1 bar e muito especificamente de preferência menores que 100 mbar. O consumo de energia específico baseado em volume pode, conforme é conhecido por uma pessoa versada na técnica, ser calculado diretamente a partir da perda de pressão, e, portanto, é, de preferência, menor que 10^6 J/m³, especificamente de preferência menor que 10^5 J/m³ e muito especificamente de preferência menor que 10^4 J/m³. É possível também usar outros aparelhos de mistura da técnica anterior. Por meio de exemplo, estes podem ser tanques agitados operados continuamente ou sistemas estatores-rotors. No caso de tanques agitados operados continuamente para o processo de precipitação, a alimentação de ambos os componentes pode, por meio de exemplo, ser contínua ou pulsada.

Em princípio, deve ser dada preferência ao processo industrial com consumos de energia baixos, uma vez que eles economizam energia e requerem aparelhos que são menos complicados e custosos.

A razão por massa da solução orgânica que compreende a borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada à fase aquosa é, geralmente, de 50:1 a 1:1, de preferência de 30:1 a 3:1 e especificamente de preferência de 15:1 a 4:1.

Em exemplos individuais do processo de precipitação na etapa 2) é possível que, em função das condições de precipitação, uma pequena porção da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada seja produzida na forma de partículas relativamente grossas com diâmetros de partícula de mais 15 do que 5

5 micrômetros. No entanto, esta fração de partículas de grãos grossos é, geralmente, no máximo 2%, com base na quantidade total de partículas precipitadas, e também é com frequência notavelmente menor do que isso. É aconselhável remover a referida fração de grãos grossos através de sedimentação, decantação ou filtração. Ela pode ser redissolvida e retornada ao processo de precipitação na etapa 1).

10 Na próxima etapa, o solvente orgânico é completamente ou parcialmente removido da suspensão obtida na etapa 2). Tem provado ser vantajoso que a suspensão de partículas finas, de acordo com a invenção, presente após a etapa 3) retenha no máximo 0,5% por peso, de preferência no máximo 0,1% por peso, de solvente, com base na suspensão completa.

15 Para estabelecer uma concentração desejada, simultaneamente ou após o processo de remoção de solvente, é opcionalmente possível, em uma etapa posterior, remover uma certa porção da água, ou de forma diversa remover a(s) substância(s) básica(s), completamente ou até certo ponto.

Após a etapa 3), a borracha está presente na forma de suspensão de partículas

20 finas com um diâmetro médio de partícula na faixa de 0,05 a 0,9 micrômetro, determinado através de espalhamento de luz dinâmico. À medida que tenha sido realizada a remoção anterior de frações de grãos grossos, a determinação do diâmetro médio de partícula é adiada para depois da remoção das referidas frações de grãos grossos. Tem provado ser vantajoso remover partículas de grãos grossos com um diâmetro de pelo menos 5

25 micrômetros.

Em um exemplo de um método para a remoção do solvente, e também para o processo de concentração opcional adicional, a suspensão obtida através do processo de precipitação pode ser concentrada através de evaporação. Para isto, é preferível que a suspensão seja exposta a temperaturas elevadas e/ou a pressão reduzida. A temperatura é,

30 de preferência, na faixa de 30 a 100°C, e a pressão é, de preferência, na faixa de 20 a 1000 mbar (absoluta). A concentração pelo processo de evaporação ocorre em dispositivos conhecidos por uma pessoa versada na técnica, por exemplo um recipiente agitador, um evaporador de filme descendente, um evaporador circulante ou uma coluna de destilação. É dada preferência ao tanque agitado. Qualquer adesão da suspensão a determinadas

35 superfícies dos dispositivos e a tubulações pode ser minimizada através de revestimentos adequados com energia de superfície baixa, por exemplo fluoropolímeros, tais como PTFE ou PVDF.

Um método de concentração preferencial através de evaporação em um tanque agitado tem diversas variantes, determinadas “lote”, “lote alimentado” e “conti” abaixo.

Na variante “**lote**”, a suspensão serve como carga inicial no tanque agitado no início do processo de concentração por evaporação, e esse processo segue com diminuição
5 escalonada ou contínua da pressão e/ou elevação escalonada ou contínua da temperatura, até ser alcançada a concentração desejada de água e solvente residual. Se o processo de precipitação tiver sido realizado em um recipiente agitado, a o processo de concentração por evaporação pode, de forma vantajosa, ser realizado no mesmo recipiente agitado. Uma vez
10 que a quantidade de suspensão seja muito pequena em relação aos materiais iniciais nesta variante, pode ser vantajoso finalizar o processo de concentração por evaporação quando de 50 a 90% do volume total no recipiente agitado tiver sido evaporado, e continuar este processo em outro recipiente agitado. Também pode, algumas vezes, ser aconselhável combinar suspensões de diversos lotes e continuar o processo de concentração por evaporação no mesmo ou em outro recipiente agitado.

Na variante “**lote alimentado**”, a suspensão do processo de precipitação é primeiro carregada para o recipiente agitado, e o processo de concentração por evaporação é iniciado. A suspensão fresca do processo de precipitação é introduzida, a quantidade desta sendo a mesma da quantidade de solvente água removidos pela evaporação, e o
15 nível de enchimento no recipiente agitado, portanto, permanece aproximadamente o mesmo. Em direção ao fim, a introdução da suspensão fresca do processo de precipitação é finalizada e a parte restante do processo de concentração por evaporação é realizada. A suspensão aqui pode ser introduzida a partir de um processo de precipitação contínuo ou, por exemplo, a partir de um processo de precipitação intermitente em um tanque sob
20 agitação.

Em uma modalidade preferencial das variantes “lote” ou “conti”, um fluxo dos teores do recipiente é removido do recipiente, aquecido por meio de um trocador de calor, e por sua vez retornado ao recipiente, para obter melhor introdução de calor e assim encurtar o tempo exigido para o processo de concentração por evaporação.

Em outra modalidade preferencial das variantes “lote” ou “conti”, um fluxo dos
30 teores do recipiente é da mesma forma removido do recipiente, e em seguida um trocador de calor operado com duas fases, e.g. um evaporador de filme descendente, um tubo helicoidal operado com uma pluralidade de fases, um trocador de calor de tubos fixos operado com uma pluralidade de fases, ou um evaporador de filme fino é usado para introduzir energia no referido fluxo na forma de calor ou, no caso do evaporador de filme
35 fino, na forma de calor e energia mecânica, e uma porção do solvente também é removido em forma gasosa através da evaporação.

Na variante “**conti**”, um fluxo de suspensão que é em essência contínuo é

introduzido em um recipiente agitado. “Em essência contínuo” significa que o fluxo também pode ser interrompido por um certo tempo. Solvente e água são constantemente removidos através de evaporação. Um fluxo de descarga é removido do recipiente agitado, e o nível de enchimento do recipiente, portanto, não passa por qualquer outra mudança uma vez que quaisquer procedimentos de enchimento tenham sido concluídos. Em função da pressão e temperatura no tanque usado para o processo de concentração por evaporação, a suspensão obtida deste processo retém certas quantidades de solvente, e, portanto, é vantajoso que isto seja seguido por um processo de concentração por evaporação “lote alimentado” ou “lote”.

Um processo de concentração por evaporação que tem provado ser vantajoso, por razões de estabilidade da suspensão, é um onde o pH da suspensão é retido dentro da faixa de 6 a 13, especificamente, de preferência, de 8 a 13, pelo processo todo. Em função da base usada, pode ser aconselhável adicionar bases ou ácidos à suspensão antes, durante e/ou após o processo de concentração por evaporação, para manter o pH exigido. As bases que podem ser usadas são, por meio de exemplo, aminas idênticas às mencionadas acima para preparação da fase aquosa, e de preferência, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de lítio, fosfato de sódio, fosfato de potássio e fosfato de lítio. Ácidos que podem ser usados são, por meio de exemplo, ácido clorídrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. É dada preferência ao ácido clorídrico.

Em outro método de concentração preferencial, um aglutinante polimérico, por exemplo, alginato, é adicionado à suspensão, e a separação é, em seguida, realizada através de centrifugação ou sedimentação sob gravidade, com redispersão subsequente na forma de concentrado.

Outro método de concentração preferencial engloba extração através de adição de um extratante à suspensão após o processo de precipitação. O referido extratante deve, de preferência, cumprir as seguintes condições: (i) ser imiscível com água, (ii) ser solúvel no solvente e (iii) não ser um solvente para a borracha, (iv) ter uma diferença de densidade suficiente com relação à água, e também especificamente, de preferência, deve cumprir as seguintes condições adicionais: (v) ter uma pressão de vapor maior do que a do solvente e (vi) se possível não formar um azeótropo com o solvente. Os extratantes preferenciais são alcanos lineares, cíclicos ou ramificados tendo pelo menos 6 átomos de carbono, de preferência tendo pelo menos 10 átomos de carbono. Hexadecano é especificamente preferível. O contato entre as partículas de polímero precipitada e o extratante ocorre, de preferência, em uma unidade misturadora conhecida por uma pessoa versada na técnica, e.g. em um recipiente agitado. O resultado é que uma grande porção do solvente se transfere para a fase extratante, enquanto a suspensão da borracha de nitrila carboxilada

permanece na fase aquosa residual. A separação de fase é realizada em seguida em aparelhos conhecidos, e.g. decantadores, que tem qualidades intrínsecas para melhorar a decantação das gotículas, ou centrífugas.

5 A suspensão, de acordo com a invenção, é concentrada até a concentração de sólidos desejada ter sido alcançada. A concentração de sólidos na suspensão, de acordo com a invenção, geralmente é de 10 a 65% por peso, de preferência de 20 a 60% por peso, especificamente de preferência de 25 a 55% por peso e especificamente de 25 a 51% por peso.

10 O processo de concentração através de evaporação e/ou extração fornece não só a suspensão, de acordo com a invenção, como também o solvente removido do processo de precipitação, e às vezes outro solvente proveniente de qualquer processo de extração que possa ter sido usado, e a água separada, e, além disso, algumas vezes, bases voláteis. Para aumentar a relação custo-eficácia do processo, de acordo com a invenção, tem provado ser vantajoso separar as referidas substâncias uma da outra e reciclá-las. O
15 processo de separação ocorre preferivelmente em uma ou mais colunas de destilação, e estas podem ser operadas intermitentemente ou continuamente. Estas colunas de destilação são conhecidas por uma pessoa versada na técnica e podem ser projetadas em conformidade com a técnica anterior. O solvente do processo de precipitação na etapa 2), também o solvente que pode ter sido usado para o processo de extração, são reintroduzidos
20 no processo na forma de solvente para a borracha e, respectivamente, na forma de extratante. Se o solvente orgânico forma um azeótropo com água, ou se um azeótropo se forma em qualquer mistura ternária que possa surgir compreendendo água, solvente e extratante, os métodos conhecidos por uma pessoa versada na técnica para a separação de azeótropos devem ser usados, por exemplo destilação em dois níveis de pressão diferentes.

25 Se, conforme preferível, aminas forem usadas como substâncias básicas, às vezes é aconselhável, em seguida, realizar uma etapa de separação adicional para separar as aminas do solvente. Isto pode ocorrer da mesma forma em uma coluna de destilação. A referida coluna de destilação pode ter sido combinada com ou outra coluna de destilação para separação de água e solvente, para formar uma coluna única, e.g. em uma coluna dividida. Também é possível usar uma funcionalidade de ácido para remover a amina da
30 corrente de vapor ou do solvente. Por meio de exemplo, isto pode ser alcançado através de uma lavagem com líquido ácido (por exemplo ácido sulfúrico) ou através de um trocador de íons, ou através de precipitação usando um composto ácido.

35 Se forem usadas bases que tem um ponto de ebulição menor que o da água, e que não estão presentes em forma completamente dissociada, é então possível deslocar as referidas bases usando bases mais fortes, e.g. solução de hidróxido de sódio, de preferência durante o processo de concentração, e desta forma alcançar a troca de base.

Borrachas de nitrila carboxiladas completamente ou parcialmente hidrogenadas:

5 As borrachas de nitrila carboxiladas, completamente ou parcialmente hidrogenadas presentes na suspensão aquosa são borrachas que têm unidades repetidas derivadas de pelo menos um dieno conjugado, de pelo menos uma nitrila α,β -insaturada e de pelo menos um termonômero carboxilado, copolimerizável adicional, onde pelo menos 50%, de preferência pelo menos 80%, especificamente de preferência 80 a 100% e especificamente de 90 a 100%, das ligações duplas C=C do monômero de dieno incorporadas no polímero tenham sido hidrogenadas.

10 O **dieno conjugado** pode ser de qualquer tipo. É dada preferência ao uso de dienos conjugados (C₄-C₆). É dada preferência específica a 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno ou uma mistura dos mesmos. É dada preferência específica a 1,3-butadieno e isopreno ou uma mistura dos mesmos. É dada preferência muito específica a 1,3-butadieno.

15 A **nitrila α,β -insaturada** usada pode compreender qualquer nitrila α,β -insaturada conhecida, sendo dada preferência a nitrilas (C₃-C₅)- α,β -insaturadas tais como acrilonitrila, metacrilonitrila, etacrilonitrila ou uma mistura das mesmas. É dada preferência específica a acrilonitrila.

20 "Termonômeros contendo carbóxi" significa termonômeros que ou compreendem pelo menos um grupo carbóxi dentro da molécula monômera ou que podem reagir *in situ* com liberação de pelo menos um grupo carbóxi.

25 Termonômeros copolimerizáveis contendo carboxila que podem ser usados compreendem, por meio de exemplo, **ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados**, seus **ésteres** ou **amidas**, **ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados**, seus **monoésteres** ou **diésteres** ou os **anidridos** ou **amidas correspondentes**.

30 É dada ainda preferência a suspensões aquosas de uma borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente hidrogenada que compreende unidades repetidas de pelo menos um dieno conjugado (C₄-C₆), de preferência 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno ou uma mistura dos mesmos, de pelo menos uma nitrila (C₃-C₅)- α,β -insaturada, de preferência acrilonitrila, metacrilonitrila, etacrilonitrila ou uma mistura das mesmas, e de pelo menos um outro monômero carboxilado, copolimerizável selecionado do grupo que consiste de ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, seus ésteres, suas amidas, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, seus monoésteres ou diésteres, ou seus anidridos ou amidas correspondentes.

35 Ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados preferenciais que podem ser usados são ácido acrílico e ácido metacrílico. Também é possível usar ésteres dos ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, de preferência seus ésteres alquil e ésteres alcoxialquil.

É dada preferência a ésteres alquil, especificamente ésteres alquil C_1 - C_{18} dos ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, é dada preferência específica a ésteres alquil, especificamente ésteres alquil C_1 - C_{18} de ácido acrílico ou de ácido metacrílico, especificamente metil acrilato, etil acrilato, propil acrilato, n-butil acrilato, tert-butil acrilato, 2-etilhexil acrilato, n-dodecil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilatos, butil metacrilato e 2-etilhexil metacrilato. Também é dada preferência a ésteres alcoxialquil dos ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, e preferência específica é dada a ésteres alcoxialquil de ácido acrílico ou de ácido metacrílico, especificamente ésteres C_2 - C_{12} -alcoxialquil de ácido acrílico ou de ácido metacrílico, e muito especificamente, de preferência, metoximetil acrilato, metoxietil (met)acrilato, etoxietil (met)acrilato e metoxietil (met)acrilato. Também é possível usar uma mistura de ésteres alquil, e.g. dos mencionados acima, com ésteres alcoxialquil, e.g. na forma dos mencionados acima. Também é possível usar cianoalquil acrilatos e cianoalquil metacrilatos, tendo de 2 a 12 átomos de carbono no grupo cianoalquil, de preferência α -cianoetil acrilato, β -cianoetil acrilato e cianobutil metacrilato. Também é possível usar hidroxialquil acrilatos e hidroxialquil metacrilato, onde o número de átomos C dos grupos hidroxialquil é de 1 a 12, de preferência 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxietil metacrilato e 3-hidroxipropil acrilato. Também é possível usar acrilatos ou metacrilatos contendo benzil substituído por fluorina, de preferência fluorobenzil acrilato e fluorobenzil metacrilato. Também é possível usar acrilatos e metacrilatos contendo fluoroalquil, de preferência trifluoroetil acrilato e tetrafluoropropil metacrilato. Também é possível usar ésteres carboxílicos α,β -insaturados contendo amina, tais como dimetilaminometil acrilato e dietilaminoetil acrilato.

Outros monômeros copolimerizáveis que podem ser usados são ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, de preferência ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico e ácido mesacônico, ou anidridos dicarboxílicos α,β -insaturados, de preferência anidrido maléico, anidrido fumárico, anidrido itacônico, anidrido citracônico e anidrido mesacônico.

Também é possível usar monoésteres ou diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, e.g. na forma do alquil, de preferência C_1 - C_{10} -alquil, especificamente etil, n-propil, isopropil, n-butil, tert-butil, n-pentil ou n-hexil, cicloalquil, preferivelmente C_5 - C_{12} -cicloalquil, especificamente de preferência C_6 - C_{12} -cicloalquil, alquilcicloalquil, preferivelmente C_6 - C_{12} -alquilcicloalquil, especificamente de preferência C_7 - C_{10} -alquilcicloalquil, aril, preferivelmente C_6 - C_{14} -aril, monoésteres ou diésteres e no caso dos diésteres, estes também podem ser ésteres misturados.

Exemplos de monoésteres dicarboxílicos α,β -insaturados englobam

- monoalquil ésteres de ácido maléico, de preferência monometil maleato, monoetil maleato, monopropil maleato e mono-n-butil maleato;

- monocicloalquil ésteres de ácido maléico, de preferência monociclopentil maleato,
- monociclohexil maleato e monocicloheptil maleato;
- monoalquilocicloalquil ésteres de ácido maléico, de preferência
- 5 monometilciclopentil maleato e monoetilciclohexil maleato;
- monoaril ésteres de ácido maléico, de preferência monofenil maleato;
- monobenzil ésteres de ácido maléico, de preferência monobenzil maleato;
- monoalquil ésteres de ácido fumárico, de preferência monometil fumarato,
- monoetil fumarato,
- 10 • monopropil fumarato e mono-n-butil fumarato;
- monocicloalquil ésteres de ácido fumárico, de preferência monociclopentil fumarato, monociclohexil fumarato e monocicloheptil fumarato;
- monoalquilocicloalquil ésteres de ácido fumárico, de preferência
- monometilciclopentil fumarato e monoetilciclohexil fumarato;
- 15 • monoaril ésteres de ácido fumárico, de preferência monofenil fumarato;
- monobenzil ésteres de ácido fumárico, de preferência monobenzil fumarato;
- monoalquil ésteres de ácido citracônico, de preferência monometil
- citraconato,
- monoetil citraconato, monopropil citraconato e mono-n-butil citraconato;
- 20 • monocicloalquil ésteres de ácido citracônico, de preferência monociclopentil citraconato, monociclohexil citraconato e monocicloheptil citraconato;
- monoalquilocicloalquil ésteres de ácido citracônico, de preferência
- monometilciclopentil citraconato e monoetilciclohexil citraconato;
- monoaril ésteres de ácido citracônico, de preferência monofenil citraconato;
- 25 • monobenzil ésteres de ácido citracônico, de preferência monobenzil
- citraconato;
- monoalquil ésteres de ácido itacônico, de preferência monometil itaconato,
- monoetil itaconato, monopropil itaconato e mono-n-butil itaconato;
- monocicloalquil ésteres de ácido itacônico, de preferência monociclopentil
- 30 itaconato, monociclohexil itaconato e monocicloheptil itaconato;
- monoalquilocicloalquil ésteres de ácido itacônico, de preferência
- monometilciclopentil itaconato e monoetilciclohexil itaconato;
- monoaril ésteres de ácido itacônico, de preferência monofenil itaconato;
- monobenzil ésteres de ácido itacônico, de preferência monobenzil itaconato;
- 35 • monoalquil ésteres de ácido mesacônico, de preferência monoetil éster de
- ácido mesacônico.

Os diésteres dicarboxílicos α,β -insaturados usados podem compreender diésteres

análogos baseados nos grupos supramencionados de monoésteres; também pode haver diferenças dentro dos grupos de ésteres aqui.

As proporções de dieno conjugado e de nitrila α,β -insaturada nas borrachas de nitrila carboxiladas, completamente ou parcialmente hidrogenadas a serem usadas pode
5 variar amplamente. A proporção do, ou da totalidade do(s) dieno(s) conjugado(s) é, geralmente, na faixa de 40 a 90% por peso, de preferência na faixa de 60 a 85% por peso, com base no polímero inteiro, e a proporção da, ou da totalidade da(s) nitrila(s) α,β -insaturada(s) é, geralmente, de 9,9 a 59,9% por peso, de preferência de 14 a 40% por peso, com base no polímero inteiro, e a proporção do monômero carboxilado é na faixa de 0,1 a
10 30% por peso, especificamente de preferência de 1 a 20% por peso, com base no polímero inteiro, onde as proporções de todos os três monômeros deve sempre dar um total de 100% por peso.

As viscosidades Mooney (ML (1+4 a 100°C)) das borrachas de nitrila carboxiladas, completamente ou parcialmente hidrogenadas são de 1 a 160 unidades Mooney, de
15 preferência de 15 a 150 unidades Mooney, especificamente de preferência de 20 a 150 unidades Mooney e especificamente de 25 a 145 unidades Mooney. A viscosidade Mooney (ML (1+4 a 100°C)) é determinada por meio de um viscosímetro de disco cisalhante para DIN 53523/3 ou ASTM D1646, a 100°C.

A polidispersidade PDI M_w/M_n das borrachas de nitrila carboxiladas, completamente ou parcialmente hidrogenadas usadas, onde M_w é o peso molecular médio
20 ponderal e M_n é o peso molecular numérico médio, é tipicamente na faixa de 2,0 a 6,0 e preferivelmente na faixa de 2,0 a 5,0.

Os materiais podem ser sintetizados por métodos conhecidos por uma pessoa versada na técnica, i.e., geralmente por meio de polimerização por emulsão dos monômeros
25 apropriados supramencionados para dar à borracha de nitrila carboxilada e hidrogenação subsequente catálise homogênea ou heterogênea em solução orgânica, e.g., em clorobenzeno ou acetona.

Borrachas de nitrila carboxiladas, completamente ou parcialmente hidrogenadas também são disponíveis comercialmente, e.g. com a marca registrada Therban® XT VP KA
30 8889 da Lanxess Deutschland GmbH.

Dentro da presente aplicação, o “emulsificador”, cuja quantidade presente na suspensão, de acordo com a invenção é no máximo 1 parte por peso, com base em 100 partes por peso da borracha de nitrila carboxilada, completamente ou parcialmente
35 hidrogenada, é um emulsificador aniônico, catiônico ou não-iônico convencionalmente usado para estabilizar emulsões óleo-em-água. Este efeito é baseado em uma redução na tensão de superfície entre uma fase de polímero orgânica e uma fase aquosa, causada pelo emulsificador. A definição especificamente cobre emulsificadores que fazem com que o

valor da tensão de superfície entre uma fase orgânica e uma aquosa ser menor do que 10 mN/m, de preferência menor que 1 mN/m.

Por meio de exemplo, a definição cobre hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos tendo de 8 a 30 átomos de carbono que tem um grupo de terminal hidrofílico, de preferência um grupo terminal de sulfonato, grupo sulfato terminal, grupo carboxilato terminal, grupo fosfato terminal ou grupo amônio terminal. A definição também cobre surfactantes não-iônicos tendo grupos funcionais, por exemplo poliálcoois, poliéteres e/ou poliésteres. A definição também cobre sais de ácidos gordurosos, tais como os sais de sódio e/ou potássio de ácido oléico, os sais correspondentes de ácidos alquilarilsulfônicos e de ácido naftilsulfônico, e também cobre seus condensados, e.g. com formaldeído, e cobre ainda os sais correspondentes de ácido alquilsuccínico e de ácido alquilsulfosuccínico.

A invenção ainda fornece um processo para o revestimento de materiais de substrato, de preferência de plásticos, metais ou fibras, especificamente de preferência fibras de vidro, fibras de metal ou fibras orgânicas sintéticas, especificamente fibras feitas de poliésteres, e poliamidas alifáticas e/ou aromáticas, ou álcool polivinil, colocando a suspensão aquosa, de acordo com a invenção, em contato com o material de substrato.

Cada uma das fibras supramencionadas pode ser usada na forma de fibras cortadas, filamentos, cordas ou cabos.

A invenção, portanto, fornece uma composição aglutinante compreendendo

- a) suspensão aquosa, de acordo com a invenção, e também
- b) uma mistura compreendendo resina e/ou endurecedor, de preferência resorcinol/formaldeído, resorcinol/clorofenol/formaldeído, isocianatos, isocianatos cobertos, derivados de uréia ou uma mistura dos mesmos e
- c) opcionalmente um ou mais outros aditivos de borracha, de preferência agentes de ligação cruzada, aceleradores e enchedores de ligação cruzada, especificamente enchedor de negro de carbono ou mineral.

Uma composição aglutinante especificamente preverível usada para revestimento dos materiais de substrato supramencionados compreende a) a suspensão de acordo com a invenção, e também b) a mistura de resorcinol-formaldeído.

A razão por peso de resorcinol a formaldeído na mistura b) é preferivelmente 1:(de 0,5 a 3), preferivelmente 1:(de 1 a 2). Misturas de resorcinol-clorofenol-formaldeído (e.g. misturas de 2,6-bis(2,4- dihidroxifenilmetil)-4-clorofenol-formaldeído) também tem provado ser vantajosas como a mistura b).

A mistura resorcinol-formaldeído b) pode ter um conteúdo de 10 a 180 partes por peso (seco), com base em 100 partes por peso do carboxilado, borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada presente no látex.

Quando fibras de vidro são usadas, a razão por peso de uma mistura de resorcinol-

formaldeído b) ao látex de HXNBR (seco) deve ser 1:(de 5 a 15), preferivelmente 1:(de 8 a 13), e no caso de fibras orgânicas sintéticas 1: (de 3 a 10), preferivelmente 1:(de 5 a 8).

5 A composição aglutinante pode também compreender, junto com a suspensão a) de acordo com a invenção e mistura b), um ou mais látices d), desde que isto não altere de forma desvantajosa as propriedades fundamentais durante o revestimento do material de substrato. Exemplos de materiais adequados são treliças baseados em copolímeros de estireno-butadieno e suas modificações, ou em copolímeros ou terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno e suas modificações, látex de borracha natural e suas modificações, látex de vinilpirrolidona (VP) e suas modificações, látex de borracha clorosulfonada (CSM) e suas
10 modificações, e látex de cloropreno (CR) e suas modificações.

A quantidade da composição aglutinante usada para revestimento do material de substrato, especificamente fibras, geralmente é na faixa de 10 a 25% por peso, de preferência, na faixa de 15 a 20% por peso para fibras de vidro, ou ainda, de preferência, de 3 a 10% por peso e especificamente, de preferência de 5 a 8% por peso para fibras
15 orgânicas sintéticas.

Uma vez que a composição aglutinante foi aplicada a uma fibra ou tecido, as fibras/tecidos molhados são secos, tipicamente, na faixa de 120 a 350°C, de preferência de 200 a 300°C no caso de fibras de vidro, ou 140 a 250°C no caso de fibras orgânicas sintéticas.

20 Uma característica das referidas composições aglutinantes com base nas suspensões de acordo com a invenção, quando estas são usadas, é que elas são excelentes promotoras de adesão para as outras borrachas nas quais os materiais de substrato revestidos são incorporados. Para algumas fibras, é possível alcançar mais melhoria em propriedades fixadores molhando as fibras com soluções feitas de isocianatos
25 ou epóxidos ou uma mistura destes, antes da aplicação das composições aglutinantes. As fibras são, em seguida, secas antes de serem molhadas conforme descrito com a composição aglutinante. A temperatura de secagem é, então, levemente menor do que no caso descrito acima.

A invenção fornece ainda o **material de substrato revestido** que é obtível por
30 meio do processo de revestimento supramencionado.

A invenção fornece ainda um **processo para produção de materiais compósitos** que é caracterizado pelo material de substrato revestido ser incorporado e vulcanizado em uma mistura de uma ou mais outras borrachas e auxiliares, onde as borrachas tenham sido, de preferência, selecionadas de um grupo que consiste de NR, BR, SBR, EPM, EPDM,
35 ECO, EVM, CSM, ACM, VMQ, FKM, NBR, HNBR e misturas e os auxiliares são, de preferência, enchedores, agentes de ligação cruzada e aceleradores de ligação cruzada.

Enchedores, agentes de ligação cruzada e aceleradores de ligação cruzada que

podem ser usados são quaisquer daqueles conhecidos por uma pessoa versada na técnica, e por meio de exemplo, os agentes de ligação cruzada usados podem compreender peroxidicamente sistemas de ligação cruzada ou sistemas baseados em enxofre e/ou tiuram. Os aditivos adequados são especificamente aqueles que fornecem ligação ainda

5 melhor das borrachas ao material de substrato descrito que dispõe da suspensão de acordo com a invenção, especificamente um material de substrato na forma de fibras.

As condições de vulcanização adequadas para a produção dos materiais compostos são bem conhecidas por uma pessoa versada na técnica.

- 10 Os materiais compósitos têm diversos campos de aplicação, de preferência na forma de itens reforçados de qualquer tipo, e especificamente, de preferência, na forma de itens reforçados de fibra de qualquer tipo, especificamente na forma de cintos de segurança de qualquer tipo, membranas, foles, molas pneumáticas, músculos de borracha e mangueiras.

Exemplos:

- 15 Os exemplos abaixo usaram:

Borracha de nitrila carboxilada hidrogenada	Teor de acrilonitrila (% por peso)	Teor de butadieno (% por peso)	RDB*	Viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C)
Therban® XT VP KA 8889 (terpolímero hidrogenado de acrilonitrila/butadieno/ ácido metacrílico (também denominado "HXNBR-1" abaixo)	33	62	3,5	77
HXNBR-2 (terpolímero hidrogenado de acrilonitrila/butadieno/ monoetil éster de ácido maléico)	34	61	<0,9	83
HXNBR-3 (terpolímero hidrogenado de acrilonitrila/butadieno/ monoetil éster de ácido maléico)	43	52	<0,9	106
Therban® A 3407 (copolímero hidrogenado de acrilonitrila/butadieno)	34	66	<0,9	70

*RDB: Teor de ligação dupla residual

Corax® N550 negro de carbono N550, Evonik Degussa GmbH

Luvomaxx® CDPa 4,4-Bis(1,1-dimetilbenzil)difenilamina, Lehmann & Voss & Co.

Maglite® DE Óxido de Magnésio, Lehmann & Voss & Co.

5 **Penacolite R50** Solução de resorcinol-formaldeído, 50% em água, Castle Chemicals Ltd

Perkadox® 14-40 Di(tert-butilperoxisopropil)benzeno suportado em sílica, 40% ativo, Akzo Nobel Chemicals GmbH

TAIC Trialil isocianurato, Kettlitz Chemie GmbH & Co.

10 **Therban® ART VP KA 8796:** Masterbatch feito de Therban® 3467 (HNBR tendo 34% por peso de acrilonitrila e 66% por peso de butadieno) e zinco diacrilato, LANXESS Deutschland GmbH

Vulkasil Al Sílica, LANXESS Deutschland GmbH

Vulkanox® ZMB2 Sal de metil-2-mercaptopbenzimidazole zinco, LANXESS
15 Deutschland GmbH

Zinkoxid Aktiv Óxido de zinco, LANXESS Deutschland GmbH

Exemplos 1-8: Precipitação de HXNBR-1 a partir de uma solução acetônica

Os látices foram produzidos da forma como segue. Os parâmetros do processo especificamente selecionados aqui e definidos na Tabela 1. Os experimentos foram
20 realizados em temperatura e pressão atmosférica ambiente. Temperatura ambiente significa 22 +/- 2°C.

Uma solução acetônica (10 g) com o conteúdo estabelecido na

Tabela 1 com HXNBR-1 completamente dissolvido serviu como uma carga inicial em uma garrafa com esferas na borda com capacidade de 50ml. A água ajustada até o Ph
25 mencionado na Tabela 1 usando a base igualmente definida na Tabela 1 foi então adicionada da forma mais rápida possível através de uma seringa, enquanto a mistura foi agitada em velocidade máxima com um agitador magnético. A suspensão resultante foi então liberada do solvente de acetona através de um evaporador giratório, e pequenas quantidades de partículas grosseiras foram removidas através da decantação. A suspensão
30 de HXNBR-1 remanescente foi inicialmente usada para medição do tamanho médio de partículas das partículas de HXNBR-1 através do espalhamento de luz dinâmico usando o *ZetaSizer 3000 HS* da Malvern e, secundariamente, para determinação do conteúdo de sólidos através de um aparelho analisador de equilíbrio de umidade *Moisture Analyzer LJ 16* da Mettler. O rendimento declarado na Tabela 1 é a proporção de HXNBR-1 encontrado no
35 equilíbrio de umidade. Valores levemente acima de 100% resultam a partir das tolerâncias de pesagem do método.

"n.d." significa que o rendimento não foi determinado.

Tabela 1:

Exemplo	Concentração de HNXBR-1, com base no peso total da solução [% por peso]	Massa da fase aquosa [g]	Base	pH da fase aquosa	Rendimento [%]	Diâmetro médio de partícula determinado via espalhamento de luz dinâmico [nm]
1	2	0	Solução de hidróxido de sódio	12	99,9	205
2	1	0	-	7	n.d.	161
3	2	1	Amônia	12	n.d.	94
4	2	1	Metilamina	12	100,6	132
5	2	1	Dimetilamina	12	97,9	158
6	2	1	Etilamina	12	99,4	152
7	2	1	Dietilamina	12	100,6	163
8	3	10	Metilamina	13	92,7	109

Exemplo 9: Precipitação de HXN13R-1 a partir de uma solução acetônica

Uma solução acetônica (6400 g) com 2.5% por peso de HXNBR-1 foi colocada em um recipiente de agitação com capacidade de 10 L, equipado com um agitador de três

5 fases. A água (640 g) que foi previamente ajustada para ter o pH 12,3 usando dietilamina foi adicionada na solução de HXNBR-1 durante um período de seis segundos, com agitação. A pressão dentro do recipiente foi então diminuída para 250 mbar, e água e acetona foram removidas através de destilações em pressões de 200 até 300 mbar. Para isto, a temperatura da parede foi elevada até 35°C; ela foi elevada até 45°C depois que o

10 experimento tinha sido executado por 3 horas e 6 minutos, quando o conteúdo do recipiente era de 4,7 litros, e foi elevada até 50°C depois que o experimento tinha sido executado por 5 horas e 33 minutos, quando o conteúdo do recipiente era de 1,6 litros. Quando o experimento tinha sido executado por 6 horas e 39 minutos e o conteúdo do recipiente era de 0,9 litros a pressão foi diminuída para 100 mbar. Depois que o experimento tinha sido

15 executado por 7 horas e 1 minuto, 545,8 g de látex foram descarregados do recipiente agitado. Alguns grânulos de partículas grosseiras se assentaram na base do recipiente agitado, e foram descartadas. A quantidade dos mencionados grânulos de partículas grosseiras era insignificante e, portanto, não foi determinada. O diâmetro médio de partícula

foi de 229 nanômetros, medidos através de espalhamento de luz dinâmico, usando um equipamento de medição Zeta Plus da Brookhaven Instruments Corporation. O pH do látex era 9,8.

5 O látex resultante foi colocado em um recipiente agitado com capacidade para 1 litro e submetido à adicional destilação em uma pressão de 100 mbar e uma temperatura de parede de 50°C. O pH foi monitorado a cada duas horas e mantido dentro da variação acima de 9 através da adição de um total de 141 mL de NaOH 0,1 molar. A adição de uma solução de hidróxido de sódio resultou em uma troca de base. A amostra intermediária removida possuía o pH 9,2 e concentração de sólidos de 44,5%.

10 O produto foi um látex HXNBR-1 látex, estabilizado através de uma solução de hidróxido de sódio possuindo um conteúdo sólido de 50,7% e pH 9,35 e diâmetro de partículas de 241 nm, medido através de espalhamento de luz dinâmico.

Exemplo 10: Precipitação de HXNBR-1 a partir de solução acetônica

15 Uma solução de 14,8 kg de HXNBR-1 em 150 kg de acetona foi produzida em temperatura ambiente em um recipiente de agitação inertizado A. A solução mencionada (48 kg) e 112 kg de acetona adicionais foram colocados em outro recipiente de agitação inertizado B, que foi equipado com um agitador multifásico, e foi pré-aquecido até 25°C.

20 Em outro recipiente C, 16 kg de água deionizada foram misturados com 150 g de dietilamina. Tal mistura de água e dietilamina foi adicionada durante um período de 22 segundos na solução acetônica de HXNBR-1 no recipiente agitado B, com agitação, e a agitação foi continuada por mais 5 minutos, com a precipitação de HXNBR-1.

25 A temperatura da parede do tanque B foi então elevada de 25°C para 35°C, e depois de uma hora para 45°C. ao mesmo tempo, a pressão foi reduzida para valores desde 300 até 400 mbar, e água e acetona foram removidas através de destilação, com agitação. Depois de 4 horas, a suspensão restante de HXNBR-1 na água foi descarregada em um recipiente intermediário.

30 O processo de carregamento de uma solução de HXNBR-1, e de precipitação e concentração através de evaporação, foi então repetido duas vezes; na última ocasião, a suspensão resultante de HXNBR-1 permaneceu dentro do tanque. As suspensões de HXNBR-1 dos primeiros dois lotes também foram carregadas no tanque, e o processo de destilação foi retomado. A pressão foi diminuída passo a passo até 90 mbar, e a temperatura da parede foi elevada até 70°C.

A suspensão resultante de HXNBR-1 possuía conteúdo de sólidos de 25,5% e pH 10,0.

35 A suspensão foi então dividida em seis partes de 5 kg até 7 kg, e estas foram sucessivamente concentradas através de evaporação em um recipiente de agitação com capacidade de 10 litros, com agitação, em pressões desde 75 mbar até 250 mbar e

temperaturas de parede desde 50°C até 55°C, até que o conteúdo sólido fosse de 40%. O pH de cada lote foi monitorado e mantido dentro da variação de 9 até 9,5 através da adição de dietilamina.

Exemplo 11: Precipitação de HXNBR-1 a partir de solução acetônica

- 5 A solução acetônica (6400 g) com 3% por peso de HXNBR-1 foi colocada em um recipiente de agitação com capacidade para 10 L, equipada com em agitador de três fases. A água (640 g) com 0,2 mol/L de dipropilamina foi então adicionada em 20°C na solução acetônica durante um período de seis segundos, com agitação. A acetona e a água foram então removidas através de diluição em 20°C mediante redução da pressão. O diâmetro de
- 10 partículas da suspensão resultante, medido através de espalhamento de luz dinâmico (medido por intensidade) foi de 310 nm, e o seu conteúdo de sólidos foi de 27,1%.

Exemplos 12-26: Precipitação de HXNBR-1 a partir de uma solução de THF

- 10 g da solução de THF possuindo o conteúdo estabelecido na Tabela 2 com HXNBR-1 completamente dissolvido serviu como uma carga inicial em uma garrafa com
- 15 esferas na borda com capacidade de 50 ml. A água foi adicionada em uma razão por massa de 1:5 (1 parte por peso de água para 5 partes por peso de fase orgânica) com a concentração de dietilamina definida na Tabela 2, através de uma seringa com um tempo de adição de um segundo, com agitação através de um agitador magnético e velocidade máxima. O diâmetro médio de partículas foi então determinado através de espalhamento de
- 20 luz dinâmico usando um equipamento *ZetaSizer 3000 HS* da Malvern. Em todos os casos, nenhum resíduo foi observado depois do processo de precipitação (rendimento de 100%). Para alguns dos experimentos, o solvente foi removido conforme descrito nos Exemplos 1-8, e o tamanho médio de partícula também foi estabelecido para aqueles experimentos. Os experimentos foram realizados em temperatura e pressão atmosférica ambiente.

- 25 O diâmetro médio de partículas de HXNBR-1 na suspensão do Exemplo 18 foi novamente estudado através do uso de espalhamento de luz dinâmico depois da remoção do solvente. Ele era de 263 nm.

Tabela 2: Condições Experimentais e Resultados; Exemplos 12-26

Exemplo	Concentração de HXNBR-1 baseada no peso total da solução [% por peso]	Concentração de dietilamina na água [g/mol]	Tamanho médio de partícula depois da precipitação (determinado via espalhamento de luz dinâmico) [nm]
12	1	0,117	216
13	2	0,117	237

14	3	0,117	322
15	4	0,117	345
16	5	0,117	310
17	6	0,117	301
18	7	0,117	309
19	8	0,117	336
20	9	0,117	349
21	10	0,117	496
21	10	0,234	349
22	11	0,234	312
23	12	0,234	370
24	13	0,234	340
25	14	0,234	310
26	15	0,234	331

Exemplos 27-30: Precipitação contínua de HXNBR-1 a partir de uma solução de THF

O fluxo de uma solução de HXNBR-1 em THF foi passado através de um tubo e, através de um bocal lateral com diâmetro de 0,2 mm com ângulo de anexação de 90°, um fluxo de água básica cujo pH foi ajustado para 12,65 através do uso de 0,2 g/mol de dietilamina que também foi adicionada. Imediatamente a jusante do bocal, os dois fluxos foram misturados adicionalmente em um misturador estático SMX com uma razão de comprimento:diâmetro de 14 e um diâmetro de 10 mm. A distribuição do tamanho de partículas do produto coletado foi estudada através de difração a laser (MS 2000 Hydro). Os valores para d_{50} e d_{90} estão estabelecidos na Tabela 3. Nenhum processo de concentração por evaporação foi realizado. Nenhuma fração grossa foi observada em qualquer um dos experimentos, por exemplo, o rendimento foi de 100%.

Tabela 3: Experimental conditions and results: Examples 27-30

Exemplo	Concentração de HXNBR-1 baseada no peso total da solução [% por peso]	Fluxo de massa da água (com 0,2 mol/L de dietilamina misturada)	Fluxo de massa da solução de HXNBR-1 em THF (kg/h)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)
27	7,5	0,585	2,96	2,52	3,56
28	10	0,59	3,02	0,564	0,893
29	12	0,34	1,72	0,4	0,632

30	12	0,42	1,7	0,178	0,356
----	----	------	-----	-------	-------

Exemplo 31: Precipitação de HXNBR-1 a partir de uma solução de THF

Solução (600 g) com 10% de HXNBR-1 em THF servindo como carga inicial em um tanque com capacidade de 1 litro. Água (120 g) na qual 0,2 mol/L de dietilamina foi incorporada através de mistura com adição durante o período de 1 segundo. O THF foi então evaporado em 40°C e 150 mbar. Isto gerou uma suspensão de HXNBR-1 com concentração sólida de 37% e pH 10,2.

Exemplo 32: Precipitação contínua de HXNBR-1 a partir de uma solução de THF/água, com marcha de obtenção através de "lote alimentado"

Uma solução de polímero preparado a partir de 4920,5 g (76,2% por massa) de THF, 1125 g (17,4% por massa) de HXNBR-1 e 114,3 g (6,3% por massa) de água foi misturada com um fluxo de água preparada a partir de 56,5 g (1,88% por massa) de dietilamina e 2943,5 g de água (98,12% por massa), através de um equipamento idêntico àquele dos Exemplos 27 até 30. A taxa de fluxo de massa da solução de polímero foi de 5 quilogramas por hora, e a taxa da fluxo de massa da mistura de água-amina foi de 965 g por hora.

A suspensão resultante (792 g) serviu de carga inicial para um tanque de agitação com capacidade de 1 litro, cuja temperatura da parede era de 25 °C. a temperatura da parede foi então elevada para 45 °C e a pressão foi reduzida para 220 mbar abs.

Adicionais 250 mL da suspensão foram adicionados 45 minutos (0:45 h) depois do início do experimento e este procedimento foi repetido uma hora e treze minutos depois de iniciado que o experimento (1:13). Adicionais adições cada uma de 250 ml foram feitas em 1:58 h, 2:30 h, 3:03 h, 3:46 h, 4:26 h, 5:08 h, 6:00 h e 7:12 h depois do início do experimento, e a quantidade total de suspensão adicional adicionada foi portanto de 2750 ml. O material foi removido através de destilação durante todo o período de até 08:30 h depois do início do experimento. O pH no fim da mencionada fase foi de 9,89. Em uma fase adicional, a destilação foi realizada por mais 11 horas, com diminuição da pressão para valores desde 130 até 200 mbar abs. Em 5:37 h depois do início da segunda fase quando o pH obtido era de 9,5 12 g de uma solução de dietilamina em água a 2,5% por massa foi adicionada. Em 8:00 h depois do início da segunda fase adicionais 10 g de uma solução de dietilamina em água a 5% por massa foi adicionada. Durante o decurso do experimento, 5 g de uma solução de dietilamina em água a 5% por massa foram novamente adicionados em 08:09 h depois do início da segunda fase, e 10 g de uma solução de dietilamina em água a 5% por massa foram novamente adicionados em 9:59 h depois do início da segunda fase.

A quantidade de produto obtida no final foi de 790 g, com 44,2% por massa e HNXBR-1 solido com um valor de d_{50} , medido através de difração de laser, de 200 nanômetros e valor de d_{90} de 630 nanômetros.

Exemplo 33: Precipitação contínua de HXNBR-1 usando água pura da solução THF DEA, usando processo diagnóstico de "lotes descontínuos alimentados"

Uma solução feita de 4.122,5 g de THE (84,69% por massa), 727,5 g de HXNBR-1 (14,94% por massa) e 10,45 g de dietilamina (0,37% por massa) foi preparada. A solução de polímero (5 kg/h) foi misturada com 1,2 kg/h de água deionizada (pH 7) em um sistema idêntico ao dos Exemplos 27 a 30. O valor de d50 da suspensão resultante foi de 134 nanômetros e o valor de d90 foi de 281 nanômetros, medido por difração de laser.

A suspensão resultante (571 g) serviu como carga inicial em um tanque agitado de 1L e o material foi removido por destilação a uma temperatura da parede de 45 °C e sob pressões de 230 a 270 mbar 30 abs. A suspensão (2.750 ml) foi adicionada em um período de dez horas e quarenta minutos e, em seguida a destilação foi prorrogada por mais cinco horas e 21 minutos, em pressões decrescentes de 230 a 105 mbar, na mesma temperatura da parede. Durante esse tempo, 17 g de solução aquosa de dietilamina, concentração de 2,5% por massa, foram adicionados. O valor de d50 da suspensão resultante foi de 352 nanômetros e o valor de d90 foi de 732 nanômetros. O pH final foi de 9,9.

Exemplos 34 e 35: Precipitação de HXNBR-2 e, respectivamente, HXNBR-3 a partir da solução

Uma solução (600 g), em cada caso com 10% dos polímeros HXNBR 2 e, respectivamente, HXNBR 3 em THF, serviu como carga inicial em um tanque com capacidade de 1 litro. Água (120 g), em que 0,2 mol/L de dietilamina foi incorporada por mistura, foi adicionada por um período de um segundo. O THF foi então evaporado a 40 °C e 150 mbar. Suspensões estáveis foram obtidas. Os valores são apresentados na Tabela 4. O pH indicado na Tabela 4 foi determinado após a remoção do THF, conforme referido acima, na suspensão resultante. A viscosidade indicada foi determinada por meio de um viscosímetro *Brookfield*. O diâmetro médio da partícula indicada foi determinado por meio de espalhamento leve dinâmico, conforme indicado na descrição.

Tabela 4: Resultados dos Exemplos 34 e 35

Polímero	Conc. de solução [% por peso]	Viscosidade [cP]	pH	Diâmetro médio da particular[nm]
HXNBR 2	10	376,9	9,02	71,7
HXNBR 3	10	67,5	9,02	78,2

Estabilidade da suspensão de acordo com invenção:

A Determinação de cremosidade na centrifugação

A suspensão de acordo com a invenção, do Exemplo 18, com 30% por peso de teor de sólidos, foi centrifugada por 40 horas a 1.200 g. A transmitância foi medida ao longo da altura da amostra durante o processo de centrifugação. A cremosidade era evidente aqui, ou

seja, observou-se que a parte inferior do espécime ficou clara até certo nível, que se moveu para cima, a uma taxa de 0,18 mm/hora. A taxa de clarificação resultante para o armazenamento do látex meramente sob gravidade terrestre é mínima: L3 mm/ano, um valor insignificante. O efeito de cremosidade foi reversível e as amostras retiradas da centrífuga foram homogêneas. A estabilidade de longo prazo da suspensão de acordo com a invenção é, portanto, muito elevada.

B Método de retroespalhamento de luz para determinar a resistência à separação, e método de espectroscopia de correlação de fótons para determinar a resistência à aglomeração

A amostra intermediária do Exemplo 9, com 44,6% de teor de sólidos por massa e com pH 9,2, foi armazenada a 40 °C. Para determinar a resistência à separação, o retroespalhamento de luz da amostra foi determinado uma vez por semana, por meio de *TURBISCAN* ma 2000, de *Formulation SA*. A medição foi feita em um recipiente de amostra, com uma amostra de 52 mm de altura. A amostra não apresentou nenhum sinal de instabilidade dentro de um período de 6 semanas. Dentro de um período de 13 semanas, a proporção de luz retroespalhada a uma altura de 45 mm reduziu meramente de 0,744 para 0,725 e, novamente, esta redução é considerada extremamente pequena. A resistência à aglomeração foi determinada por meio de espalhamento de luz dinâmico, ou seja, partículas de diâmetro médio foram determinadas antes e após o armazenamento adequado: dentro de um período de 13 semanas, o diâmetro médio de partícula determinado mudou de 234 mm para 217 mm, ou seja, manteve-se constante dentro das tolerâncias de medição.

Exemplos 36 e 37: Testes de força em banhos em resorcinol-formaldeído, com base na suspensão produzida no Exemplo 10

Para produzir o banho em resorcinol-formaldeído ("banho RFL"), as quantidades indicadas dos ingredientes listados na Tabela 5 foram misturadas em uma proveta de vidro, com agitação suave, com a suspensão obtida no Exemplo 10. Um cordão têxtil não tratado feito de nylon-6, 6, foi imerso ("mergulhado") na solução resultante e depois seco a 180 °C, por 30 min.

Tiras de 1 cm de largura de misturas de petróleo bruto, com base nas misturas de acordo com a Tabela 6, foram vulcanizadas no cordão de poliamida (temperatura de vulcanização de 180 °C, por 30 min.). A resistência de ligação das amostras de borracha, no que diz respeito ao cordão de poliamida, foi testada com o auxílio de um aparelho de teste de tração amplamente usado, de *Zwick*. Estes resultados são apresentados na Tabela 6, assim como os resultados após envelhecimento em ar quente para os dias 3, 7 e 14. Todas as amostras exibiram fratura coesiva na fase de borracha. A força da fase de borracha é, portanto, menor do que a força de ligação entre a borracha e o cordão de poliamida. A força da ligação do cordão de poliamida é, portanto, 100%.

Tabela 5: Constituição de um banho em resorcinol-formaldeído por meio da suspensão do Exemplo 10, de acordo com a invenção

Banho em RFL	
Água deionizada	508 g
Hidróxido de amônio (25%)	10,3 g
Resina de resorcinol-formaldeído Penacolite R50 (50%)	55,6 g
Suspensão em HXNBR-1 do Exemplo 10 (40%)	407,0 g
Formaldeído (37%)	18,5 g
Total	1000,0 g

Tabela 6: Constituição da mistura bruta e forças de ligação das misturas brutas vulcanizadas em relação ao cordão de poliamida tratado com a solução de RFL descrita acima

5

		Exemplo 36	Exemplo 37
Constituição da mistura bruta			
Therban® A 3407		100	75
Therban® ART KA 8796			50
Corax® N550		50	35
Vulkasil® Al			10
ZnO		3	
Maglite® DE		3	2
Luvoma® CDPA		1,1	1,1
Vulkanox® ZMB2		0,4	0,4
TAIC		1,5	
Perkadox® 14/40		7	8
Força de ligação das misturas brutas vulcanizadas em cordão de poliamida			
Ponto inicial	Valor médio da força de separação [N/mm]	4,7	5,6
3d a 150°C	Valor médio da força de separação [N/mm]	5,8	5,7
7d a 150°C	Valor médio da força de separação [N/mm]	4,7	5,1
14d a 50°C	Valor médio da força de separação [N/mm]	4,7	3,6

REIVINDICAÇÕES

1. Suspensão aquosa de uma borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada com um conteúdo emulsificante de no máximo 1 parte por peso, com base em 100 partes por peso da borracha de nitrila completamente ou parcialmente
- 5 hidrogenada, carboxilada, **caracterizada** pelo fato do diâmetro médio de partícula da borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada na suspensão estar no intervalo de 0,01 a 0,9 micrômetros, de preferência de 0,05 a 0,8 micrômetros e particularmente preferido de 0,08 a 0,5 micrômetros, medidos por meio de espalhamento de luz dinâmico.
- 10 2. Suspensão aquosa, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do diâmetro de partícula d_{50} , determinado através de difração de laser (pesado por intensidade) estar no intervalo de 0,01 micrômetro a 0,9 micrômetros.
3. Suspensão aquosa, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato da concentração de sólidos da borracha de nitrila completamente ou parcialmente
- 15 hidrogenada, carboxilada ser de 5% a 65% por peso, de preferência de 20 a 60% por peso, particularmente preferido de 25 a 55% por peso e em particular de 25 a 51% por peso.
4. Suspensão aquosa, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 3, **caracterizada** pelo fato de compreender no máximo 0,5 parte por peso, de preferência menos de 0,09 partes por peso, de emulsificante, com base em 100 partes por peso da
- 20 borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada.
5. Suspensão aquosa, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 4, **caracterizada** pelo fato de compreender borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada, que tem unidades repetidas derivadas de pelo menos um dieno conjugado, a partir de pelo menos uma nitrila α,β -insaturada e a partir de pelo menos um
- 25 monômero copolimerizável, carboxilado adicional, onde este monômero tem pelo menos um grupo carboxi na molécula de monômero ou reage *in situ* com a liberação de pelo menos um grupo carboxi, em que pelo menos 50%, de preferência pelo menos 80%, particularmente de preferência de 80 a 100% e em particular de 90 a 100%, das ligações duplas C=C do monômero de dieno incorporado no polímero foram hidrogenadas.
- 30 6. Processo para produzir uma suspensão aquosa de uma borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada, **caracterizada** pelo fato de que:
- 1) uma borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada é primeiro dissolvida em um solvente orgânico para formar uma fase orgânica,
- 2) a fase orgânica é em seguida colocada em contato com uma fase aquosa, o pH
- 35 da qual é de pelo menos 6, de preferência estando no intervalo de 7 a 14 e particularmente de preferência estando no intervalo de 9 a 13, onde a água se dissolve completamente ou parcialmente no solvente orgânico, a borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada precipita e uma suspensão, conseqüentemente, é formada e

3) o solvente orgânico é completamente ou parcialmente removido.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato do pH da fase aquosa que é usada e com o qual a fase orgânica é colocada em contato na etapa 2) é pelo menos 3, de preferência de 4 a 8, particularmente de preferência de 5 a 8, contanto que na fase orgânica da etapa 1) haja uma quantidade de base presente tal que quando a fase orgânica e a aquosa forem colocadas em contato na etapa 2) o pH resultante seja pelo menos 6, de preferência no intervalo de 7 a 14 e particularmente de preferência no intervalo de 9 a 13.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, **caracterizado** pelo fato de, na etapa 2), pelo menos 10% por peso de água, com base na quantidade total de solvente usado, se dissolver no solvente sob condições de precipitação.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 6 a 8, **caracterizado** pelo fato de que é utilizado um ou mais solventes orgânicos que sofrem mistura completa em qualquer proporção com água sob as condições de precipitação selecionadas, de preferência acetona, metil etil cetona, ácido fórmico, ácido acético, tetraidrofurano, dioxano, ou uma mistura dos solventes.

10. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 6 a 9, **caracterizado** pelo fato de que a concentração da borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada na fase orgânica (isto é, a totalidade de solvente e borracha de nitrila) está no intervalo de 0,1% por peso até 30% por peso, de preferência de 1% por peso até 20% por peso e particularmente preferido de 2% por peso até 18% por peso.

11. Processo, de acordo com as reivindicações 6 a 10, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução da borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada ocorre em uma temperatura no intervalo de 0°C a 200°C, de preferência no intervalo de 10°C até o ponto de ebulição do solvente usado sob pressão atmosférica.

12. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 6 a 11, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura da fase orgânica antes da adição da fase aquosa na etapa 2) está acima de 0°C e abaixo do ponto de ebulição do solvente orgânico sob a pressão em que o processo de precipitação é realizado, de preferência estando no intervalo de 10°C a 50°C.

13. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 6 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o pH da fase aquosa é ajustado através da adição de uma ou mais substâncias básicas, de preferência de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de lítio, fosfato de sódio, fosfato de potássio, fosfato de lítio, amônia, aminas aromáticas ou alifáticas primárias, secundárias ou terciárias e particularmente preferidas aminas alifáticas primárias que têm porções de hidrocarboneto com 1 a 20 átomos de carbono, em particular metilamina e etilamina, aminas alifáticas secundárias que têm porções de hidrocarboneto com 1 a 20

átomos de carbono com comprimento de cadeia lateral idêntico ou diferente, em particular dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, metiletilamina, metilpropilamina, etilpropilamina ou di-isopropilamina, ou então aminas alifáticas terciárias que têm porções de hidrocarboneto com 1 a 20 átomos de carbono com comprimento de cadeia lateral idêntico ou diferente, em particular tripropilamina, trietilamina, trimetilamina, dimetiletilamina ou metiletilpropilamina ou derivados dessas.

14. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 6 a 13, **caracterizado** pelo fato de que a proporção por massa da fase orgânica que compreende a borracha de nitrila completamente ou parcialmente hidrogenada, carboxilada para a fase aquosa é de 50:1 a 1:1, de preferência de 30:1 a 3:1, particularmente preferida de 15:1 a 4:1.

15. Processo para o revestimento de materiais de substrato, **caracterizado** pelo fato de ser de preferência de plásticos, metais ou fibras, particularmente preferidas fibras de vidro, fibras metálicas ou fibras orgânicas sintéticas, em particular fibras feitas de poliéster e poliamidas alifáticas e/ou aromáticas, ou álcool polivinílico, através da colocação da suspensão aquosa, de acordo com quaisquer das reivindicações de 1 a 5, em contato com o material de substrato.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato da suspensão ser usada na forma de uma composição aglutinante que também compreende uma mistura compreendendo resina e/ou endurecedor, de preferência uma mistura de resorcinol/formaldeído, mistura de resorcinol/clorofenol/formaldeído, isocianatos, isocianatos bloqueados, derivados de ureia ou uma mistura destes, e também opcionalmente um ou mais aditivos de borracha, de preferência na forma de agentes reticuladores ou de aceleradores de reticulação e cargas, em particular negro de fumo ou carga mineral.

17. Composição aglutinante, **caracterizada** pelo fato de compreender:

- a) uma suspensão, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 4 e
- b) uma mistura compreendendo resina e/ou endurecedor, de preferência resorcinol/formaldeído, resorcinol/clorofenol/formaldeído, isocianatos, isocianatos bloqueados, derivados de ureia ou uma mistura destes e
- c) opcionalmente um ou mais aditivos de borracha, de preferência agentes reticuladores, aceleradores de reticulação e cargas, em particular negro de fumo ou carga mineral.

18. Material de substrato revestido, **caracterizado** pelo fato de que é possível ser obtido pelo processo de acordo com a reivindicação 15 ou 16.

19. Processo para produzir materiais compósitos, **caracterizado** pelo fato de que o material de substrato revestido, de acordo com a reivindicação 18 está embebido e vulcanizado em uma mistura de uma ou mais de outras borrachas e auxiliares, onde as borrachas de preferência foram selecionadas do grupo que consiste em NR, BR, SBR, EPM,

EPDM, ECO, EVM, CSM, ACM, VMQ, FKM, NBR, HNBR e quaisquer misturas destas e os auxiliares são de preferência cargas, agentes reticuladores e aceleradores de reticulação.

20. Materiais compósitos, **caracterizados** pelo fato de que é possível serem obtidos pelo processo de acordo com a reivindicação 19, de preferência na forma de
- 5 correias, membranas, foles de ferreiro, molas pneumáticas, músculos de borracha e mangueiras.

Resumo da Patente de Invenção para: **“SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE HIDROGENADA, CARBOXILADA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA SUSPENSÃO AQUOSA DE UMA BORRACHA DE NITRILA COMPLETAMENTE OU PARCIALMENTE**
5 **HIDROGENADA, CARBOXILADA, PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE MATERIAIS DE SUBSTRATO, COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE, MATERIAL DE SUBSTRATO REVESTIDO, PROCESSO PARA PRODUZIR MATERIAIS COMPÓSITOS, MATERIAIS COMPÓSITOS”.**

10 São providenciadas novas suspensões aquosas estáveis de uma borracha de nitrila funcionalizada completamente ou parcialmente hidrogenada, com conteúdo de emulsificante muito baixo e pequeno diâmetro de partícula, assim como o é um processo para produção destas e o uso destas para produzir materiais compósitos através de revestimento de materiais de substrato com a suspensão.