



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0907377-9 B1



(22) Data do Depósito: 16/01/2009

(45) Data de Concessão: 03/09/2019

(54) Título: BORRACHA NITRÍLICA, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BORRACHAS NITRÍLICAS, UTILIZAÇÃO DE BORRACHAS NITRÍLICAS, MISTURA VULCANIZÁVEL, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA VULCANIZÁVEL, E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE MOLDADOS

(51) Int.Cl.: C08C 1/15; C08F 236/12.

(30) Prioridade Unionista: 29/01/2008 EP 08150761.8.

(73) Titular(es): ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH.

(72) Inventor(es): WERNER OBRECHT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009050462 de 16/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/095315 de 06/08/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/07/2010

(57) Resumo: "BORRACHAS NITRÍLICAS QUE CONTÊM OPCIONALMENTE GRUPOS TERMINAIS ALQUIL TIO E QUE SÃO OPCIONALMENTE HIDROGENADAS" Um método melhorado de processamento e polimerização permite a produção de borrachas nitrílicas especiais que são caracterizadas por um teor específico de cátion que se leva a uma excelente estabilidade de armazenamento e, particularmente, boa taxa de vulcanização e, além disso, resulta em materiais vulcanizados que possuem propriedades vantajosas, especialmente em relação ao contato com a água ou meios contendo água de partes moldadas à base dos ditos materiais vulcanizados.

“BORRACHA NITRÍLICA, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BORRACHAS NITRÍLICAS, UTILIZAÇÃO DE BORRACHAS NITRÍLICAS, MISTURA VULCANIZÁVEL, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA VULCANIZÁVEL, E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE MOLDADOS”

5 A invenção refere-se a uma borracha nitrílica, um processo para sua produção, misturas vulcanizáveis baseadas nesta borracha nitrílica, também um processo para produzir vulcanizados destas misturas e os vulcanizados assim obtidos.

Para os fins da presente invenção, borrachas nitrílicas, também referenciadas como “NBRs” para abreviação, são borrachas que são copolímeros ou terpolímeros de pelo menos
10 uma nitrila α,β -insaturada, pelo menos um dieno conjugado e, opcionalmente, um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais.

Tais borrachas nitrílicas e processos para produção de tais borrachas nitrílicas são conhecidos, ver, por exemplo, W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1 e Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, pp. 255-261.

15 Borrachas nitrílicas são utilizadas em uma ampla variedade de aplicações, por exemplo, para vedações, mangueiras, cintos de segurança e elementos de amortecimento no setor automobilístico, também para estatores, juntas vedação e vedações de válvulas no campo de extração de petróleo e também para inúmeras peças na indústria de aeronaves, a indústria elétrica, construção de máquinas e construção naval. Os moldados à base de tais borrachas
20 nitrílicas freqüentemente entram em contato com água ou com meios aquosos, por exemplo, quando os moldados são mangueiras, dutos ou vedações. Para este tipo de utilização, é importante que os vulcanizados de borracha nitrílica apresentem inchaço apenas muito baixo em água.

NBR é produzida por polimerização em emulsão, que primeiramente resulta em um
25 látex de NBR. A NBR sólida é isolada deste látex por coagulação. Sais e ácidos são utilizados para a coagulação. Na coagulação de látex por meio de sais metálicos, sabe-se que quantidades muito maiores de eletrólitos são necessárias no caso de íons de metal monovalente, por exemplo, sob a forma de cloreto de sódio, do que no caso de íons de metal polivalente, por exemplo, sob a forma de cloreto de cálcio, cloreto de magnésio ou sulfato de
30 alumínio (Kolloid-Z. 154, 154 (1957)). É também conhecido que a utilização de íons de metal polivalentes levam a “pelo menos alguma inclusão do emulsificante no produto” (Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, p. 484). De acordo com Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, p. 479, “não só os eletrólitos utilizados devem ser cuidadosamente lavados novamente, mas o produto acabado
35 também deve estar livre dos catalisadores e emulsificantes do lote do processo. Mesmo pequenas quantidades de eletrólitos residuais resultam em peças prensadas e moldadas por injeção turvas e manchadas, prejudicam as propriedades elétricas e aumentam a capacidade de absorção de água do produto acabado” (citação). Houben-Weyl não dá nenhuma indicação

sobre como um látex deve ser processado a fim de resultar em borrachas nitrílicas que sejam estáveis no armazenamento, vulcanizem-se rapidamente e demonstrem um alto módulo e baixo inchaço em água após a vulcanização.

DD 154 702 revela um processo para a copolimerização por radicais livres de butadieno e acrilonitrila em emulsão, o qual é controlado por meio de um específico e vantajoso programa de medição auxiliado por computador para os monômeros e reguladores de peso molecular, por exemplo, terc-dodecil-mercaptana, e no qual os látex obtidos são processados pela coagulação em um meio ácido para resultar na borracha sólida. Uma significativa vantagem do processo é dito ser que os sabões de resina e/ou sabões de ácidos graxos utilizados como emulsificantes permanecem na borracha como resultado da utilização de ácidos na coagulação, ou seja, eles não são lavados como no caso de outros processos. Além da vantagem das boas propriedades da NBR, a melhora na economia do processo e a prevenção de poluição de águas residuais pelo emulsificante de lavagem são especificamente anunciadas aqui. Afirma-se que os copolímeros de butadieno acrilonitrila contendo 10-30% em peso obtidos de acrilonitrila possuem boa elasticidade e propriedades de baixa temperatura combinadas com um aumento da resistência a inchaço e processabilidade vantajosa. Medidas por meio das quais a estabilidade de armazenamento, a taxa de vulcanização da borracha nitrílica e o perfil da propriedade da NBR vulcanizada, especialmente o inchaço em água, podem ser influenciadas, não são reveladas pelos ensinamentos desta patente.

JP 27902/73 (pedido 69 32,322) revela que a utilização de aminas na coagulação de látex por meio de sais de magnésio, por exemplo, por meio de uma combinação de dietilenotriamina e cloreto de magnésio, permite que a taxa inicial de vulcanização seja reduzida e, assim, melhore a resistência ao *scorch* das borrachas nitrílicas. Informações adicionais sobre este assunto não podem ser encontradas neste estado da técnica.

DE-A 23 32 096 revela que borrachas podem ser precipitadas de suas dispersões aquosas por meio de metilcelulose e um metal alcalino solúvel em água, metal alcalino-terroso, sal de alumínio ou zinco. É dada preferência à utilização de cloreto de sódio como sal solúvel em água. Afirma-se que uma vantagem deste processo é a de que ele resulta em um coágulo, o qual é virtualmente completamente livre de componentes externos tais como emulsificantes, resíduos de catalisadores e similares, desde que estes materiais estranhos sejam removidos junto com a água quando o coágulo é separado e quaisquer resíduos remanescentes são completamente lavados por meio de água adicional. Informações sobre o comportamento da vulcanização de borrachas produzidas desta forma não são fornecidas. Em DE-A 24 25 441, a coagulação eletrolítica dos látex de borracha é executada utilizando 0,1-10% em peso (baseados na borracha) de C2-C4 alquil-celulose ou hidróxi-alquil-celuloses solúveis em água ou em combinação com 0,02 a 10% em peso (baseados na borracha) de um metal alcalino solúvel em água, metal alcalino-terroso, sal de alumínio ou zinco como auxiliares ao invés de

metilcelulose. Também neste caso, é dada preferência à utilização de cloreto de sódio como sal solúvel em água. O coágulo é separado mecanicamente, opcionalmente lavado com água e a água remanescente é removida. Também neste caso, afirma-se que as matérias estranhas são, como em DE 23 32 096, essencialmente completamente removidas junto com a água quando o coágulo é separado e quaisquer resíduos remanescentes são lavados completamente na lavagem com água adicional.

US 5,708,132 (Goodyear) descreve um processo de processamento de látex de borracha nitrílica que demonstra maior estabilidade de armazenamento (70°C/28dias) e uma maior taxa de vulcanização completa (TC90). Misturas de sais e ácidos, especialmente ácidos sulfúricos, são utilizadas para a coagulação do látex. O processo é caracterizado pela manutenção de uma mínima faixa de pH na lavagem da migalha, com o pH da água de lavagem estando na faixa de 5 a 8, preferencialmente de 5,5 a 7,5, particularmente preferencialmente de 6 a 7. Hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e hidróxido de sódio são utilizados para o ajustamento do pH, com a utilização de hidróxido de sódio sendo preferencial. Um inibidor de envelhecimento à base de fosfitos de arila alquilados, particularmente fosfitos de arila alquilados em combinação com fenóis estericamente impedidos, é usado para estabilização da borracha nitrílica. Após a lavagem, a migalha de borracha é desidratada em um aparelho de parafuso para teores de umidade residual de 7 a 10% em peso e, posteriormente, secada termicamente.

Em DE-A 27 51 786 está estabelecido que a precipitação e isolamento das borrachas de suas dispersões aquosas podem ser executadas por meio de uma quantidade menor de (hidroxi)alquil-celulose quando 0,02 a 0,25% em peso de um sal de cálcio solúvel em água é utilizado. Outra vantagem reside no fato de que este processo resulta em um coágulo extremamente puro, o qual é essencialmente completamente livre de componentes externos tais como emulsificantes, resíduos de catalisadores e similares. Estes componentes externos são removidos junto com a água quando o coágulo é separado e qualquer resíduo remanescente pode ser lavado por meio de água. Afirma-se também que as propriedades das borrachas isoladas não são adversamente afetadas se um sal de cálcio é utilizado para a coagulação. Pelo contrário, afirma-se que é obtida uma borracha cujas propriedades vulcanizadas não são deficientes e são totalmente satisfatórias. Isto é apresentado como surpreendente, haja vista que é afirmado que a deficiência das propriedades da borracha é freqüentemente observada quando os polímeros são precipitados a partir de dispersões por meio de íons de metal polivalente, tais como íons de cálcio ou íons de alumínio. Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, pp. 484/485, é oferecido como evidência para a última declaração. Em contraste, as borrachas de DE-A 27 51 786 não demonstram retardamento ou agravamento da, por exemplo, vulcanização inicial e / ou vulcanização completa.

Nenhum dos documentos DE-A 23 32 096, DE- A 24 25 441 e DE-A 27 51 786 revela

quais medidas devem ser tomadas a fim de alcançar uma rápida vulcanização e boas propriedades de vulcanizado e, especialmente, baixo inchaço em água.

Tal como no caso das patentes acima descritas, o objeto de DE-A 30 43 688 é também o de alcançar uma grande redução nas quantidades de eletrólitos necessárias para a coagulação do látex. De acordo com os ensinamentos de DE-A 30 43 688, isto é alcançado pela utilização tanto de materiais similares a proteínas à base de plantas ou polissacarídeos tais como amido e, se apropriado, compostos de poliaminas solúveis em água como auxiliares além da coagulação inorgânica na coagulação eletrolítica de látex. Como coagulação inorgânica, a preferência é dada aos metais alcalinos ou sais de metal alcalinos terrosos. Os aditivos específicos tornam possível alcançar uma redução das quantidades de sais utilizados para coagulação quantitativa do látex. DE-A 3 043 688 não fornece nenhuma informação a respeito de como borrachas nitrílicas que são estáveis no armazenamento e têm características de vulcanização rápida e um elevado nível de propriedades de vulcanização, incluindo baixo inchaço em água, podem ser alcançadas como um resultado da produção e/ou processamento.

De acordo com US-A-2,487,263, a coagulação do látex de borracha de estireno butadieno não é executada utilizando sais de metais, mas por meio de uma combinação de ácido sulfúrico com gelatina ("cola"). A quantidade e concentração do ácido sulfúrico são selecionadas de modo que o pH do meio aquoso é ajustado para um valor de menos de 6. Afirma-se que é vantajoso para migalhas de borracha discretas que não são coerentes e que podem ser facilmente filtradas e que podem ser facilmente lavadas para serem formadas na coagulação do látex. Borracha de estireno butadieno obtida de acordo com o ensinamento de US-A 2,487,263 tem uma menor capacidade de absorção de água, um menor teor de cinzas e uma maior resistência elétrica do que as borrachas coaguladas por meio de sais de metal. US-A 2,487,263 não revela quais efeitos a coagulação utilizando ácido sulfúrico e gelatina tem na estabilidade de armazenamento, taxa de vulcanização e propriedades de vulcanização das borrachas.

Em US-A-4,920,176 é afirmado e evidenciado por dados experimentais que teores muito altos de sódio, potássio e cálcio e ainda consideráveis teores de emulsificante permanecem na borracha nitrílica na coagulação do látex de borracha nitrílica, de acordo com o estado da técnica, utilizando sais inorgânicos tais como cloreto de sódio ou cloreto de cálcio. Isto é indesejável e, de acordo com US-A-4,920,176, polímeros, catiônicos solúveis em água são utilizados ao invés de sais inorgânicos na coagulação do látex de borracha nitrílica com o propósito da obtenção de borracha nitrílica muito pura. Os polímeros utilizados neste caso são, por exemplo, alguns à base de epícloridrina e dimetilamina. Os vulcanizados obtidos apresentam, portanto, menor inchaço no armazenamento em água e um aumento da resistência elétrica. No texto da patente, as melhorias nas propriedades mencionadas são atribuídas puramente qualitativamente aos teores mínimos de cátions remanescentes no produto. Uma

explicação mais detalhada dos fenômenos observados não é dada.

O objetivo de EP-A-1 369 436 é prover borrachas nitrílicas possuindo alta pureza. A fim de produzir as borrachas nitrílicas, a polimerização em emulsão é executada na presença de ácidos graxos e/ou sais de ácido resínico como emulsificantes, então a coagulação do látex é executada por meio da adição de ácidos com valores de pH de 6 ou menos, opcionalmente com a adição de precipitantes. Como ácidos, é possível a utilização de todos os ácidos minerais e orgânicos que permitem o ajuste dos valores de pH desejados. Como precipitante adicional é possível utilizar, por exemplo, sais de metais alcalinos de ácidos inorgânicos. Além disso, é mencionado, mas não demonstrado experimentalmente, que os auxiliares de precipitação tais como gelatina, álcool polivinílico, celulose, celulosas carboxiladas e polieletrólitos catiônicos e aniônicos ou suas misturas também podem ser adicionados. Os ácidos graxos e resínicos formados aqui são posteriormente lavados por meio de soluções aquosas de hidróxido de metal alcalino e o polímero é finalmente sujeitado ao cisalhamento até que um teor de umidade residual inferior a 20% seja obtido. Isso resulta em borrachas nitrílicas possuindo teores emulsificantes de resíduos muito baixos e teores baixos de cátions (teores de sódio, potássio, magnésio e cálcio). EP- A-1 369 436 não fornece nenhuma informação na desejada produção de borrachas nitrílicas. Em particular, EP A-1 369 436 não dá nenhuma indicação de quais fatores influenciam a taxa de vulcanização e o perfil de propriedades dos vulcanizados associados, especialmente, da sua capacidade de inchaço na água.

EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 e EP-A-0 779 300 descrevem em cada caso borrachas nitrílicas à base de uma nitrila insaturada e um dieno conjugado. Todas as borrachas nitrílicas contêm 10-60% em peso de nitrila insaturada e possuem uma viscosidade Mooney na faixa 15-150, ou, de acordo com EP-A- 0 692 496, na faixa 15-65, e todas possuem pelo menos 0,03 mol do grupo Ci6-Ci2-alquiltio por 100 mol de unidades de monômero, com este grupo alquiltio possuindo pelo menos três átomos de carbono terciário e um átomo de enxofre que é ligado diretamente a pelo menos um dos átomos de carbono terciário.

As borrachas nitrílicas são, em cada caso, produzidas na presença de um Ci6-C12-alquil tiol possuindo uma estrutura correspondente como regulador do peso molecular que funciona como "agente de transferência de cadeia" e é, então, incorporado como grupo final dentro das cadeias poliméricas.

No caso das borrachas nitrílicas de EP-A-0 779 300, afirma-se que elas possuem uma largura "AAN" (AN = acrilonitrila) da distribuição de composição da nitrila insaturada no copolímero na faixa de 3 a 20. O processo para produzi-los difere do de EP-A-0 692 496 em que apenas 30-80% em peso da quantidade total de monômeros é utilizada no início da polimerização e a quantidade remanescente de monômeros é alimentada apenas em uma conversão da polimerização de 20-70% em peso.

No caso das borrachas nitrílicas de EP-A-0 779 301, afirma-se que elas contêm 3- 20%

em peso de uma fração possuindo um baixo peso molecular e uma média numérica de peso molecular M_n inferior a 35 000. O processo para produzi-los difere do de EP-A-0 692 496 em que apenas 10-95% em peso dos alquiltióis são misturados dentro da mistura de monômero antes da polimerização e a quantidade remanescente de alquiltiol é alimentada somente depois

5 que uma conversão de polimerização de 20-70% em peso tenha sido alcançada.

No que diz respeito à coagulação do látex, os três pedidos de patente EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 301 e EP- A-0 779 300 estabelecem que quaisquer coagulantes podem ser utilizados. Como coagulante inorgânico são utilizados cloreto de cálcio, sulfato de alumínio e cloreto de sódio.

10 De acordo com EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 e EP-A-0 779 301, é imprescindível a utilização de alquiltióis na forma de compostos 2,2,4,6,6- pentametilheptano-4-tiol e 2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonano-4-tiol como reguladores do peso molecular para a produção das borrachas nitrílicas. Ressalta-se aqui que a utilização de terc-dodecil-mercaptana convencionalmente conhecida como regulador resulta em borrachas nitrílicas possuindo

15 propriedades mais pobres.

No caso das borrachas nitrílicas produzidas em EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 e EP A 0 779 301, afirma-se que elas possuem um perfil de propriedades vantajosas, boa processabilidade das misturas de borracha e tornam possível baixa incrustação do molde durante o processamento. Afirma-se que os vulcanizados obtidos possuem uma boa

20 combinação de resistência à baixa temperatura e resistência a óleo e que possuem boas propriedades mecânicas. Também é afirmado que as altas conversões de polimerização de mais de 75%, preferencialmente superior a 80%, na produção das borrachas nitrílicas, permite alcançar uma alta produtividade e a taxa de vulcanização na vulcanização utilizando enxofre ou peróxidos é elevada, especialmente, no caso das classes de NBR para moldagem por injeção.

25 Também é indicado que as borrachas nitrílicas têm um tempo curto de vulcanização inicial e uma alta densidade de reticulação. Como evidência da rápida vulcanização das borrachas nitrílicas produzidas de acordo com EP-A-0 692 496, EP-A-0 779 300 e EP-A-0 779 301, o tempo de vulcanização inicial (conhecido como o "tempo de *scorch*" (medido como "T5")) é apresentado, embora esta seja apenas uma medida da taxa de vulcanização inicial. Nada é dito

30 sobre a taxa de vulcanização total e como esta pode ser capaz de ser influenciada. A densidade de reticulação é descrita apenas pela cotação do valor máximo de torque (medido como V_{max}).

Na prática, os curtos tempos de *scorch* nem sempre são desejáveis, uma vez que as misturas de borracha correspondentes não podem ser processadas de forma confiável por causa de tal vulcanização inicial rápida. Particularmente na moldagem por injeção, vulcanização

35 inicial rápida não é satisfatória. Ciclos curtos de tempo são críticos para o processamento econômico. Para atingir os ciclos curtos de tempo, a diferença entre a taxa de vulcanização completa e taxa de vulcanização inicial é, no entanto, crítica. Esta é medida como " t_{90-tio} ", com

t90 sendo o tempo em que 90% da vulcanização final ocorre e t10 é o tempo em que 10% da vulcanização final ocorre. Entretanto, a utilização dos reguladores

pentametilheptano-4-tiol e 2,2,4,6,6,8,8-heptametilnonano-4-tiol utilizados em EP- A-0 692 496, EP-A-0 779 300 e EP A 0 779 301 não necessariamente fazem ajustamento das

Sobre este assunto, EP-A-0 692 496 indica, entre outras coisas, que muitos métodos já foram propostos para o ajuste de altas taxas de vulcanização, por exemplo, a utilização de quantidades mínimas de emulsificantes e precipitantes, de modo que apenas quantidades mínimas de emulsificantes e precipitantes remanesçam na NBR.

DE 10 2007 0240 11 descreve uma vulcanização rápida de borracha nitrílica possuindo boas propriedades mecânicas, especialmente, um alto valor de módulo 300, que possui um índice de íons ("II"), de acordo com a fórmula geral (I) na faixa de 7 a 26 ppm x mol/g. O índice de íon é definido como se segue:

$$\text{Índice de íon} = \frac{3c(\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/mol}} \left[\frac{c(\text{Na}^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c(\text{K}^+)}{39 \text{ g/mol}} \right] \quad (I)$$

em que $c(\text{Ca}^{2+})$, $c(\text{Na}^+)$ e $c(\text{K}^+)$ indicam as concentrações de íons de cálcio, sódio e potássio na borracha nitrílica em ppm. As borrachas nitrílicas produzidas de acordo com a invenção, que são mencionadas nos exemplos, possuem teores de íons de Ca na faixa de 325-620 ppm e teores de íons de Mg na faixa de 14-22 ppm. As borrachas nitrílicas que não estão de acordo com a invenção nos exemplos, possuem teores de íons de Ca na faixa de 540-1290 ppm e teores de íons de Mg de 2- 34 ppm. Para obter tal rápida vulcanização de borracha nitrílica, a coagulação é executada na presença de um sal de um metal monovalente e, opcionalmente, até 5% em peso de um sal de um metal divalente e a temperatura durante a coagulação e posterior lavagem é de pelo menos 50°C.

DE 10 2007 0240 08 descreve uma borracha nitrílica particularmente estável no armazenamento que contém grupos finais 2,2,4,6,6 pentametilheptano-4-tio e / ou 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tio e / ou 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2'tio e / ou 2,3,4,6,6-pentametilheptano-3-tio e tem um teor de íons de cálcio de pelo menos 150 ppm, preferencialmente s 200 ppm, baseado na borracha nitrílica, e um teor de cloro de pelo menos 40 ppm, baseado na borracha nitrílica. Os teores de íons de Ca das borrachas nitrílicas produzidas nos exemplos de acordo com a invenção são 171-1930 ppm e os teores de Mg estão na faixa de 2 a 265 ppm. O teor de íons de Ca dos exemplos comparativos que não estão de acordo com a invenção são 2-25 ppm, e os teores de íons de Mg dos exemplos comparativos que não estão de acordo com a invenção são 1-350 ppm, e aqueles dos exemplos de acordo com a invenção são de 2 a 265 ppm. Tal borracha nitrílica estável no armazenamento é obtida quando a coagulação do látex é executada na presença de, pelo menos, um sal à base de alumínio, cálcio, magnésio, potássio, sódio ou lítio e a coagulação ou lavagem é executada na

presença de um sal de Ca ou de água de lavagem contendo íons de Ca e na presença de um sal contendo Cl. O pedido não fornece nenhuma informação a respeito de como o comportamento de vulcanização da borracha nitrílica e as propriedades de vulcanização podem ser influenciadas.

- 5 DE 10 2007 0240 10 descreve uma adicional borracha nitrílica de rápida vulcanização que possui um índice de íons ("II"), de acordo com a fórmula geral (II) na faixa de 0-60 ppm x g / mol, preferencialmente 10-25 ppm x mol / g,

$$II = 3 \left[\frac{c(Ca^{2+})}{40 \text{ g/mol}} + \frac{c(Mg^{2+})}{24 \text{ g/mol}} \right] - \left[\frac{c(Na^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c(K^+)}{39 \text{ g/mol}} \right] \quad (II)$$

- em que c(Ca²⁺), c(Mg²⁺), c(Na⁺) e c(K⁺) indicam a concentração de íons de cálcio, magnésio, sódio e potássio na borracha nitrílica em ppm, e possui um teor de íons de Mg de 50-250 ppm baseado na borracha nitrílica. Nos exemplos das borrachas nitrílicas produzidas de acordo com a invenção, o teor de íons de Ca c(Ca²⁺) está na faixa 163-575 ppm e o teor de íons de Mg c(Mg²⁺) está na faixa 57-64 ppm. Nos exemplos de borrachas nitrílicas que não estão de acordo com a invenção, o teor de íons de Ca c(Ca²⁺) está na faixa 345-1290 ppm e o teor de íons de Mg c(Mg²⁺) está na faixa 2-440 ppm. Para obter tais borrachas nitrílicas, a coagulação do látex tem que ser realizada com a aderência a medidas específicas. Em particular, o látex é ajustado a uma temperatura inferior a 45°C antes da coagulação, utilizando um sal de magnésio. O pedido não fornece nenhuma informação tanto a respeito de como o comportamento da vulcanização da borracha nitrílica pode ser influenciado, quanto como o inchaço na água pode ser influenciado.

Em resumo, há ainda uma necessidade de otimização adicional da coagulação do látex e uma demanda por novas e melhores borrachas nitrílicas, apesar do existente estado da técnica.

- É, portanto, um objeto da presente invenção a execução da coagulação de látex de borracha nitrílica utilizando pequenas quantidades de precipitante de modo que a precipitação quantitativa do látex sem impurezas ocorra (ou seja, para dar um soro claro). Além disso, seria desejável formar migalhas de borracha não excessivamente grandes (sem inclusões de látex ou precipitante) e que as quantidades de emulsificantes remanescentes do produto sejam baixas (equivalente a uma alta carga CSB no soro do látex e na água residual). Um objeto adicional é o de prover uma borracha nitrílica que não só seja estável no armazenamento, mas que, ao mesmo tempo, possua uma taxa de vulcanização, especialmente baixas diferenças entre a taxa de vulcanização completa e taxa de vulcanização inicial (t₉₀-t_{i0}), e boas propriedades mecânicas, especialmente, um alto módulo e também baixo inchaço no armazenamento em água.

- 35 É de se notar aqui que são obtidas borrachas nitrílicas possuindo boa estabilidade de

armazenamento e ao mesmo tempo uma taxa elevada de vulcanização (t_{90} - t_{10}) e também excelentes propriedades de vulcanização e um baixo inchaço em água quando elas possuem um teor específico de cátions.

A presente invenção provê, correspondentemente, uma borracha nitrílica que contém unidades repetidas de pelo menos uma nitrila a, (3- insaturada, pelo menos um dieno conjugado e, opcionalmente, um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais e possui um índice de íon, definido de acordo com a fórmula geral (I), de 18 a 29 ppm x mol/g,

$$II = \frac{3 \cdot c(\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/mol}} + \frac{3 \cdot c(\text{Mg}^{2+})}{24 \text{ g/mol}} + \frac{c(\text{Na}^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c(\text{K}^+)}{39 \text{ g/mol}} \quad (I)$$

em que $c(\text{Ca}^{2+})$, $c(\text{Mg}^{2+})$, $c(\text{Na}^+)$ e $c(\text{K}^+)$ indicam as concentrações dos íons de cálcio, magnésio, sódio e potássio na borracha nitrílica em ppm.

Estas borrachas nitrílicas de acordo com a invenção possuem excelente estabilidade de armazenagem, realizam uma alta taxa de vulcanização (caracterizada pela diferença entre o tempo de vulcanização completa e o tempo de vulcanização inicial (t_{90} - t_{10})) possível e possuem boas propriedades de vulcanização, especialmente, os altos valores do módulo e também baixo inchaço em água.

Estas borrachas nitrílicas não eram conhecidas até agora no estado da técnica.

Teores de cátions

Para determinar os teores de cátions de acordo com a presente invenção, o seguinte método aprovou-se e é utilizado: 0,5g de borracha nitrílica são digeridas por incineração via seca a 550°C em um cadinho de platina com subsequente dissolução das cinzas em ácido clorídrico. Após diluição apropriada da solução de digestão com água deionizada, os teores de metais podem ser determinados por ICP-OES (plasma indutivamente acoplado - espectrometria de emissão óptica) com os seguintes comprimentos de onda:

Cálcio: 317,933 nm,

Potássio: 766,491 nm,

Magnésio: 285,213 nm,

Sódio: 589,592 nm

contra soluções de calibração comparados à matriz ácida. Dependendo da concentração dos elementos na solução de digestão e da sensibilidade do instrumento de medição utilizado, as concentrações das soluções de amostra são comparadas com a região linear de calibração para os respectivos comprimentos de onda utilizados (B. Welz "Atomic Absorption Spectrometry" 2a Ed. Verlag Chemie, Weinheim 1985).

Em uma modalidade preferencial, as borrachas nitrílicas da invenção possuem um índice de íons ("II"), de acordo com a fórmula geral (I), na faixa de 19 a 28 ppm x mol/g.

No índice de íons de acordo com a fórmula (I), as concentrações de íons metálicos são

divididas pelos pesos atômicos dos respectivos metais. Por esta razão, o II tem as dimensões [ppm x mol/g]. As concentrações de íons de cálcio, magnésio, sódio e potássio são determinadas como descrito acima.

Estabilidade de armazenamento da borracha nitrílica da invenção As borrachas nitrílicas da invenção vantajosamente possuem uma estabilidade de armazenamento muito boa.

Para efeitos da presente invenção, a estabilidade de armazenamento de uma borracha refere-se a um peso molecular muito constante ou à viscosidade Mooney durante um período de tempo relativamente longo, especialmente, também em temperaturas elevadas.

A estabilidade de armazenamento é geralmente determinada pelo armazenamento de borracha nitrílica não vulcanizada por um período definido de tempo a temperatura elevada (também conhecido como armazenamento em ar quente) e determinando a diferença na viscosidade Mooney antes e depois do desse armazenamento em temperatura elevada. Uma vez que a viscosidade Mooney da borracha nitrílica normalmente aumenta no armazenamento em ar quente, a caracterização da estabilidade de armazenamento é executada pela diferença da viscosidade Mooney após o armazenamento menos a viscosidade Mooney antes do armazenamento.

A estabilidade de armazenamento "SS" é, então, dada pela fórmula (II)

$$SS = MV2 - MV1 \quad (II)$$

em que

MV1 é o valor da viscosidade Mooney de uma borracha nitrílica e

MV2 é o valor da viscosidade Mooney da mesma borracha nitrílica após o armazenamento por 48 horas a 100°C.

A determinação dos valores da viscosidade Mooney (ML 1+4@100°C) é, em cada caso, realizada por meio de um viscosímetro de disco de corte, em conformidade com a norma DIN 53523 / 3 ou ASTM D 1646 a 100°C.

É de se notar que é útil realizar armazenamento de borracha nitrílica da invenção durante 48 horas a 100°C em um forno de secagem por convecção no qual o teor de oxigênio mantém-se inalterado comparando ao ar normal.

A borracha nitrílica é suficientemente estável no armazenamento quando a estabilidade de armazenamento SS não é maior do que 5 unidades Mooney. A SS é preferencialmente inferior a 5 unidades Mooney, particularmente preferencial não maior do que 4 unidades Mooney.

Impurezas menores na borracha nitrílica de acordo com a invenção

As borrachas nitrílicas da invenção não possuem apenas excelente estabilidade de armazenamento, mas também poucas impurezas, especialmente do emulsificante utilizado na

polimerização, que se reflete em altos valores de COD do soro do látex e da água de lavagem.

A quantidade de emulsificante remanescente na borracha nitrílica é determinada indiretamente pela determinação dos componentes orgânicos solúveis presentes na fase aquosa após a coagulação do látex. A medida utilizada para isso é a COD (demanda química de oxigênio), em conformidade com a norma DIN 38 409, parte 41, H 41-1 e H 41-2 do soro do látex. Na determinação do COD, os componentes orgânicos são oxidados quantitativamente por meio de dicromato de potássio fortemente acidificado com ácido sulfúrico na presença de um catalisador de sulfato de prata. A quantidade de dicromato de potássio não reagida é posteriormente titulada com íons de ferro (II). O COD é reportado em mg oxigênio / litros de solução ou goxigenio / litros de solução de acordo com a norma DIN. Para melhorar a comparabilidade das experiências em que látex tendo diferentes concentrações de sólidos ou volumes diferentes de precipitadores são utilizados, o COD do soro é dividido pela massa da borracha nitrílica. Neste caso, o COD tem dimensões goxigenio / kgNBR. Este valor é obtido da seguinte forma:

$$COD_{NBR} = \frac{COD_{soro} \times (m_{soro} + m_{pr})}{m_{NBR}}$$

$$COD_{NBR} = \frac{COD_{soro} \times (1 - SC / 100 + m_{pr})}{SC / 100}$$

em que:

CODNBR: COD à base de 1 kg de NBR (goxigenio / kgNBR)

CODsoro: CODdo soro (determinado experimentalmente) [goxigenio / kgsoro] msoro:

massa do soro em 1 kg de látex [kg] mpr: massa do precipitante utilizado [kg / kglatex]

mNBR: massa de borracha nitrílica em 1 kg de látex [kg]

SC (TS): teor de sólidos do látex (% em peso)

O COD é uma medida da quantidade de componentes de baixo peso molecular, especialmente, dos emulsificantes utilizados na polimerização, presentes no soro do látex após a coagulação do látex. Quanto maior o COD à base de NBR em experimentos de coagulação partindo de látex idênticos, menor o teor de emulsificantes e outras impurezas na borracha nitrílica.

Inchaço na água

A determinação do inchaço na água dos vulcanizados de borracha nitrílica (SW) é realizada por um método baseado na norma DIN 53 521. Como uma mudança do padrão, a amostra de teste cilíndrica tem uma espessura de 4 mm, mas um diâmetro de 36,6 mm. O aumento de peso em % em peso, após o armazenamento por 7 dias a 100°C em água deionizada é determinado.

Borrachas nitrílicas de acordo com a invenção

As borrachas nitrílicas contêm unidades repetidas de pelo menos uma nitrila a, (3- insaturada, pelo menos um dieno conjugado e, opcionalmente, um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais.

5 O dieno conjugado pode ter qualquer natureza. É dada preferência à utilização de (C4-C6)-dienos conjugados. É dada particular preferência a 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno, 1,3-pentadieno ou misturas deste. Em particular, 1,3-butadieno ou isopreno ou suas misturas destes são utilizadas. Preferência especial é dada ao 1,3-butadieno.

10 Como nitrilas a, (3- insaturadas, é possível utilizar qualquer nitrila a, (3- insaturada conhecida. Preferência é dada a nitrilas (C3-C5)-a,p-insaturadas como acrilonitrila, metacrilonitrila, 1-cloroacrilonitrila, etacrilonitrila ou misturas destas. É dada preferência especial à acrilonitrila.

A borracha nitrílica particularmente preferencial é, então, um copolímero de acrilonitrila e 1,3-butadieno.

Afora o dieno conjugado e as nitrilas a,(3-insaturadas, um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais, por exemplo, ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos a,(3-insaturados, seus ésteres ou amidas, podem ser adicionalmente utilizados.

20 Como ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos a,(3-insaturados, é possível utilizar, por exemplo, ácido fumárico, ácido maléico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico e ácido itacônico. É dada preferência ao ácido maléico, ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido itacônico. No estado da técnica, tais borrachas nitrílicas eram habitualmente também referidas como borrachas nitrílicas carboxiladas, ou "XNBRs" para abreviar.

25 Como os ésteres de ácidos carboxílicos a,p-insaturados, utilizam-se, por exemplo, alquil ésteres, alcoxialquil ésteres, ésteres de hidroxialquila ou suas misturas.

Alquil ésteres de ácidos carboxílicos a,(3-insaturados especialmente preferenciais são metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, n-butil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, octil (met)acrilato ou lauril (met)acrilato. Em particular, acrilato de n-butil é utilizado.

30 Alcoxialquil ésteres de ácidos carboxílicos a,(3-insaturados especialmente preferenciais são (met)acrilato de metoxietílico, etoxietilo (met)acrilato e metoxietílico (met) acrilato. Em particular, acrilato metoxietílico é utilizado.

Ésteres de hidroxialquila de ácidos carboxílicos a, (3- insaturados especialmente preferenciais são hidroxietil (met) acrilato, hidroxipropil (met) acrilato e hidroxibutil (met)acrilato.

35 Adicionais ésteres de ácidos carboxílicos a, 3- insaturados que podem ser utilizados, por exemplo, são polietileno glicol (met) acrilato, polipropileno glicol (met) acrilato, glicidila (met) acrilato, epóxi (met) acrilato e uretano (met) acrilato.

Outros possíveis monômeros são vinilaromáticos tais como estireno, a-metilestireno e vinilpiridina.

As proporções de dienos conjugados e nitrilas a, 3- insaturadas nas borrachas nitrílicas da invenção podem variar dentro de uma ampla faixa. A proporção de dienos conjugados ou da soma de dienos conjugados está geralmente na faixa de 20 a 95% em peso, preferencialmente na faixa de 40 a 90% em peso, especialmente preferencial na faixa de 60 a 85% em peso, baseado no total do polímero. A proporção de nitrilas a, (3- insaturadas ou da soma de nitrilas a, p- insaturadas é geralmente de 5 a 80% em peso, preferencialmente de 10 a 60% em peso, especialmente preferencial de 15 a 40% em peso, baseado no total do polímero. As proporções dos monômeros, em cada caso, somam-se a 100% em peso.

Os monômeros adicionais podem estar presentes em quantidades de 0 a 40% em peso, preferencialmente de 0,1 a 40% em peso, especialmente preferencial de 1 a 30% em peso, baseado no total do polímero. Neste caso, as proporções correspondentes de dienos conjugados ou dienos e/ou das nitrilas a, 3-insaturadas ou nitrilas são substituídas por proporções destes monômeros adicionais, com as proporções de todos os monômeros continuando a somar 100% em peso.

Se ésteres de ácido (met)acrílico são utilizados como monômeros adicionais, eles são normalmente utilizados em quantidades de 1 a 25% em peso.

Se ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos a, 3-insaturados são utilizados como monômeros adicionais, eles são normalmente utilizados em quantidades inferiores a 10% em peso.

O teor de nitrogênio das borrachas nitrílicas da invenção é determinado pelo método Kjeldahl, de acordo com a norma DIN 53 625. Devido ao teor de comonômeros polares, as borrachas nitrílicas são geralmente solúveis em metiletilcetona numa extensão >85% em peso a 20°C.

As borrachas nitrílicas geralmente possuem viscosidades Mooney (ML (1+4 @100°C)) de 10 a 150, preferencialmente de 2 a 100 unidades Mooney. A viscosidade Mooney (ML (1 +4 @100°C)) é determinada a 100°C por meio de um viscosímetro de disco de corte, em conformidade com a norma DIN 53523 / 3 ou ASTM D 1646.

As temperaturas de transição vítrea das borrachas nitrílicas estão geralmente na faixa de -70°C a +10°C, preferencialmente na faixa de -60°C a 0°C.

E dada preferência a borrachas nitrílicas de acordo com a invenção que compreendem unidades repetidas de acrilonitrilo, 1,3-butadieno e, opcionalmente, de um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais. Preferência é igualmente dada a borrachas nitrílicas tendo unidades repetidas de acrilonitrila, 1,3-butadieno e um ou mais ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos a,(3-insaturados, seus ésteres ou amidas, e, especialmente, as unidades de repetição de um alquil éster de um ácido carboxílico a, (3 - insaturado, muito especialmente

preferencial de metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, n-butil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, 2-etilhexilo (met)acrilato, octil (met)acrilato ou lauril (met)acrilato.

A presente invenção também fornece um processo para a produção de borrachas nitrílicas por polimerização em emulsão de pelo menos uma nitrila a, (3-insaturada, pelo menos um dieno conjugado e, opcionalmente, um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais na presença de pelo menos um regulador de peso molecular, com o látex contendo a borracha nitrílica que é obtida na polimerização sendo sujeitada à coagulação e a borracha nitrílica coagulada posteriormente sendo lavada, caracterizada pelo fato de que:

o látex obtido na polimerização em emulsão possui um pH de pelo menos 6 antes da coagulação,

(li) a coagulação do látex é executada utilizando-se um sal de metal alcalino como precipitante, com, opcionalmente, até 40% em peso do sal de metal alcalino sendo substituído por um sal de cálcio,

(lii) gelatina é utilizada como co-precipitante para a coagulação do látex, a temperatura do látex é ajustada para uma temperatura de não mais do que 50°C antes de contatar o co-precipitante (iii) e a temperatura é, subseqüentemente, elevada para 100°C e

a coagulação do látex e/ou o processamento do látex coagulado é executada utilizando água contendo íons de cálcio se a coagulação é executada na ausência de sal de cálcio.

As borrachas nitrílicas são produzidas por polimerização em emulsão no processo de acordo com a invenção.

Polimerizações em emulsão são executadas utilizando-se emulsificantes. Uma grande variedade de emulsificantes é conhecida e disponível para uma pessoa versada na técnica para este propósito. Como emulsificante, é possível utilizar, por exemplo, emulsificantes aniônicos ou emulsificantes sem carga. É dada preferência à utilização de emulsificantes aniônicos, especialmente preferenciais na forma de sais solúveis em água.

Como emulsificantes aniônicos é possível utilizar ácidos resínicos modificados que são obtidos por dimerização, dismutação, hidrogenação e modificação das misturas de ácidos resínicos contendo ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido levopimárico. Um ácido resínico modificado especialmente preferencial é o ácido resínico dismutado (Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6a Edição, Volume 31, pp. 345-355).

Também é possível utilizar ácidos graxos como emulsificantes aniônicos. Estes contêm de 6 a 22 átomos de carbono por molécula. Eles podem ser totalmente saturados ou possuir uma ou mais ligações duplas na molécula. Exemplos de ácidos graxos são ácido capríco, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolênico. Os ácidos carboxílicos são geralmente à base de óleos de origem específica ou gorduras como o óleo refinado, óleo de algodão, óleo de amendoim, óleo de linhaça, óleo de

coco, óleo de palmeira, óleo de oliva, óleo de canola, óleo de soja, óleo de peixe e sebo bovino, etc. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6a Edição, Volume 13, pp. 75-108). Ácidos carboxílicos preferenciais são derivados de ácidos graxos de coco e de sebo bovino e estão parcialmente ou totalmente hidrogenados.

5 Esses ácidos carboxílicos à base de ácidos resínicos modificados ou ácidos graxos são utilizados como sais solúveis em água de lítio, sódio, potássio e amônio. Os sais de sódio e potássio são preferenciais.

 Emulsificantes aniônicos adicionais são sulfonatos, sulfatos e fosfatos, que estão ligados a um radical orgânico. Radicais orgânicos possíveis são radicais alifáticos, radicais
10 aromáticos, aromáticos alquilados, aromáticos fundidos e aromáticos com ponte de metileno, com os aromáticos de ponte de metileno e fundidos sendo capazes de ser adicionalmente alquilados. O comprimento das cadeias de alquila é de 6 a 25 átomos de carbono. O comprimento da cadeia alquila ligada aos aromáticos é de 3 a 12 átomos de carbono.

 Os sulfatos, sulfonatos e fosfatos são utilizados como sais de lítio, sódio, potássio e
15 amônio. Os sais de sódio, potássio e amônio são preferenciais.

 Exemplos de tais sulfonatos, sulfatos e fosfatos são Na lauril sulfato, Na alquil sulfonato, Na alquil aril sulfonato, sais de Na aril sulfonatos com ponte de metileno, sais de Na de naftaleno sulfonatos alquilados e os sais de Na de naftaleno sulfonatos com ponte metileno que também pode ser oligomerizados, com o grau de oligomerização estando na faixa de 2 a 10. Os ácidos
20 naftaleno sulfônicos alquilados e os ácidos naftaleno sulfônicos (e opcionalmente alquilados) com de ponte metileno geralmente estão usualmente presentes como misturas de isômeros que também podem conter mais de 1 grupo de ácido sulfônico (de 2 a 3 grupos de ácido sulfônico) na molécula. É dada especial preferência ao lauril sulfato de Na, misturas de alquil sulfonato de Na tendo de 12 a 18 átomos de carbono, alquil aril sulfonatos de Na, diisobutileno naftaleno
25 sulfonato de Na, misturas de polinaftalenosulfonato com ponte de metileno e misturas de aril sulfonato com ponte metileno.

 Emulsificantes sem carga são derivados de produtos de adição de óxido de etileno e óxido de propileno em compostos tendo um hidrogênio suficientemente ácido. Estas incluem, por exemplo, fenol, fenol alquilado e aminas alquiladas. Os graus médios de polimerização de
30 epóxidos estão na faixa de 2 a 20. São exemplos de emulsificantes sem carga; nonilfenóis etoxilados tendo 8, 10 e 12 unidades de óxido de etileno. Os emulsificantes sem carga, geralmente, não são utilizados isoladamente mas em combinação com emulsificantes aniônicos.

 É dada preferência aos sais de Na e K de ácido abiético desproporcionados e de ácidos
35 graxos de sebo hidrogenados parcialmente e também suas misturas, laurilsulfato de sódio, aquil sulfonatos de Na, alquil benzeno sulfonato de sódio e também ácidos naftaleno sulfônicos com ponte de metileno e alquilados.

Os emulsificantes são utilizados em uma quantidade de 0,2 a 15 partes em peso, preferencialmente de 0,5 a 12,5 partes em peso, especialmente preferencial de 1.0 a 10 partes em peso, por 100 partes em peso da mistura de monômero.

A polimerização em emulsão é executada utilizando os emulsificantes mencionados. Se látex que devido a alguma instabilidade tendem a auto-coagulação prematura são obtidos após a polimerização, os emulsificantes mencionados também podem ser usados para a pós-estabilização dos látex. Isso pode, especialmente, ser necessário antes da remoção de monômeros não reagidos por tratamento com vapor ou antes do armazenamento do látex.

Reguladores de peso molecular

Para regular o peso molecular da borracha nitrílica formada, é feita a utilização de pelo menos um regulador de peso molecular.

O regulador é normalmente utilizado em uma quantidade de 0,01 a 3,5 partes em peso, preferencialmente de 0,05 a 2,5 partes em peso, por 100 partes em peso da mistura de monômeros.

Para ajustar o peso molecular, é possível utilizar ácidos carboxílicos contendo mercaptano, alcoóis contendo mercaptano, dissulfetos de xantogênio, dissulfetos tiuranos, hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos ramificados e também mercaptanos lineares ou ramificados. Estes compostos geralmente possuem de 1 a 20 átomos de carbono (ver Rubber Chemistry and Technology (1976), 49 (3), 610 49 (Uranek, CA): "O controle do peso molecular de elastômeros preparados por polimerização em emulsão" e D.C. Blackley, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd, London, 1975, pp. 329 381).

Exemplos de álcoois contendo mercaptano e ácidos carboxílicos contendo mercaptano são monotioetilen glicol e ácido mercaptopropiônico.

Exemplos de dissulfetos de xantogênio são dissulfeto dimetilxantogênio, dissulfeto dietilxantogênio e dissulfeto de diisopropilxantogênio.

Exemplos de dissulfetos tiuranos são dissulfeto tetrametiltiurano, dissulfeto tetraetiltiurano e dissulfeto tetrabutiltiurano.

Exemplos de hidrocarbonetos halogenados são tetracloreto de carbono, clorofórmio, iodeto de metila, diiodometano, difluorodiodometano, 1,4- diiodobutano, 1,6- diiodohexano, brometo de etila, iodeto de etila, 1,2-dibromotetrafluoroetano, bromotrifluoroetano, bromodifluoroetano.

Exemplos de hidrocarbonetos ramificados são aqueles dos quais um radical livre H pode ser facilmente separado. São exemplos o tolueno, etilbenzeno, cumeno, pentaftenilmetano, trifenilmetano, 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, dipenteno e também terpenos tais como limoneno, a-pineno, p-pineno, a-caroteno e P-caroteno.

Exemplos de mercaptanos lineares ou ramificados são mercaptano n-hexila ou outros

mercaptanos que contenham 12-16 átomos de carbono e pelo menos três átomos de carbono terciário, com o enxofre sendo ligado a um desses átomos de carbono terciário. Estes mercaptanos são preferenciais e podem ser utilizados individualmente ou em misturas. São mercaptanos apropriados, por exemplo, os compostos de adição de hidrogênio sulfídrico sobre

5 propeno oligomerizado, especialmente propeno tetramérico, ou sobre isobuteno oligomerizado, especialmente isobuteno rimérico, que são freqüentemente referidos como mercaptano dodecil terciário ("t-DDM") na literatura.

Tais alquiltióis ou misturas (isoméricas) de alquiltióis ou estão disponíveis comercialmente ou podem ser preparados por uma pessoa versada na técnica utilizando

10 métodos que estão devidamente descritos na literatura (ver, por exemplo, JP 07-316126, JP 07-316127 e JP 07-316128 e também GB 823,823 e GB 823,824).

Um exemplo de um alquiltiol que vem dentro da definição acima é 2,2,4,6,6,8,8-pentametilheptano-4-tiol.

Também pode ser feita a utilização de uma mistura de C_{12} -mercaptanos contendo

15 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tiol,
2,4,4,6,6- pentametilheptano-2-tiol,
2,3,4,6,6- pentametilheptano-2-tiol e
2,3,4,6,6- pentametilheptano-3-tiol,

que, juntamente com um processo de preparação, é descrito no pedido de patente

20 alemã DE 10 2007 024009. Esta mistura específica pode ser obtida pela reação do sulfeto de hidrogênio com triisobuteno a temperaturas na faixa de 0°C a -60°C em um processo contínuo, no qual

o sulfeto de hidrogênio é sujeitado à secagem antes da reação,

o triisobuteno utilizado tem um teor de água não superior a 70 ppm,

25 trifluoreto de boro é utilizado como catalisador em quantidades não superiores a 1,5%, em peso, baseado no triisobuteno utilizado,

a reação é executada na ausência de compostos que formam complexos com trifluoreto de boro e

a mistura de reação é colocada em contato com uma solução alquila aquosa após a

30 reação para remover o catalisador.

Os alquiltióis individuais e/ou misturas destes, são geralmente utilizados em uma quantidade de 0,05 a 3 partes em peso, preferencialmente de 0,1 a 1,5 partes em peso, por 100 partes em peso da mistura de monômeros.

O regulador de peso molecular ou mistura de reguladores de peso molecular é

35 introduzido, quer no início da polimerização ou então em porções durante a polimerização, preferencialmente sendo dada à adição de todos ou componentes individuais da mistura em porções do regulador durante a polimerização.

Devido à sua função, o regulador do peso molecular está, em certa medida, presente na formação de grupos finais na borracha nitrílica. Assim, se, por exemplo, um alquiltiol ou uma mistura de alquiltióis é utilizada, a borracha nitrílica possui uma certa quantidade de grupos finais de alquiltiol. Quando a mistura específica acima descrita de C12- mercaptanos é utilizada, estes grupos finais são, então, os grupos finais tiol correspondentes dos tióis presentes na mistura do regulador, ou seja, grupos finais

pentametilheptano-4-tio e/ou 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tio e/ou 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tio e/ou 2,3,4,6,6- pentametilheptano-3-tio. A borracha nitrílica deste tipo preferencialmente possui grupos finais 2,2,4,6,6-pentametilheptano-4-tio, 2,4,4,6,6-pentametilheptano-2-tio, 2,3,4,6,6-pentametilheptano-2-tio e 2,3,4,6,6- pentametilheptano-3-tio.

A iniciação da polimerização em emulsão geralmente é executada utilizando iniciadores de polimerização que se desintegram em radicais livres (iniciadores de polimerização radicais livres). Tais iniciadores incluem compostos que contêm uma unidade -O-O (compostos peroxo) ou uma unidade -N=N- (composto azo).

Os compostos peroxo incluem peróxido de hidrogênio, peroxodissulfatos, peroxodifosfatos, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácido, anidridos perácido e peróxidos possuindo dois radicais orgânicos. Sais apropriados de ácido peroxodissulfúrico e de ácido peroxodifosfórico são os sais de sódio, potássio e amônio. São hidroperóxidos apropriados, por exemplo hidroperóxido de t-butil, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido p-mentano. São peróxidos apropriados possuindo dois radicais orgânicos; peróxido dibenzoílo, peróxido bis-2,4-diclorobenzoíla, peróxido di-t-butil, peróxido dicumila, perbenzoato t-butil, peracetato t-butil, etc. São compostos azo apropriados; azobisisobutironitrila, azobisvaleronitrila e azobisciclohexanenitrila.

Peróxido de hidrogênio, hidroperóxidos, perácidos, ésteres perácido, peroxodissulfato e peroxodifosfato também são usados em combinação com agentes redutores. Agentes redutores apropriados são sulfenatos, sulfinatos, sulfoxilatos, ditionito, sulfito, metabissulfito, dissulfito, açúcar, uréia, tiouréia, xantogenatos, tioxantogenatos, sais hidrazínio, aminas e derivados de amina tais como a anilina, dimetilanilina, monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina. Sistemas iniciadores constituídos por um agente oxidante e um agente redutor são referidos como sistemas redox. Quando sistemas redox são empregados, sais de metais de transição tais como ferro, cobalto ou níquel também são freqüentemente utilizados em combinação com agentes complexantes apropriados tais como etilenodiaminotetracetato de sódio, nitrilotriacetato de sódio e fosfato trissódico ou difosfato tetrapotássico.

São sistemas redox preferenciais: 1) peroxodissulfato de potássio em combinação com trietanolamina, 2) peroxodifosfato de amônio em combinação com metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅), 3) hidroperóxido p-metano / formaldeídosulfoxilato de sódio em combinação com

sulfato de Fe(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), etilenodiaminoacetato de sódio e fosfato trissódico, 4) hidroperóxido de cumeno/formaldehidesulfoxilato de sódio em combinação com sulfato de Fe (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), etilenodiaminoacetato de sódio e difosfato tetrapotássico.

A quantidade de agente oxidante é de 0,001 a 1 partes em peso por 100 partes em peso de monômero. A quantidade molar de agente redutor está na faixa de 50% a 500% baseada na quantidade molar do agente oxidante utilizado.

A quantidade molar de agentes complexantes é baseada na quantidade de metal de transição e é geralmente equimolar com este.

Para realizar a polimerização, todos ou componentes individuais do sistema iniciador são introduzidos no início da polimerização ou durante a polimerização.

A adição de todos ou componentes individuais do sistema iniciador em porções durante a polimerização é preferencial. A adição seqüencial permite que a taxa de reação seja controlada.

O tempo de polimerização está na faixa de 5h a 15h e depende essencialmente do teor de acrilonitrila da mistura de monômero e da temperatura de polimerização.

A temperatura de polimerização está na faixa de 0 a 30°C, preferencialmente na faixa de 5 a 25°C.

Após as conversões na faixa de 50 a 90%, preferencialmente na faixa de 60 a 85%, terem sido atingidas, a polimerização é interrompida.

Para este fim, uma solução stopper é adicionada à mistura de reação. São soluções stopper adequadas, por exemplo, dimetilditiocarbamato, nitrito de Na, misturas de dimetilditiocarbamato e nitrito de Na, hidrazina e hidroxilamina e também sais derivados, por exemplo, sulfato de hidrazínio e sulfato de hidroxilamônio, dietilhidroxilamina, diisopropilhidroxilamina, sais solúveis em água de hidroquinona, ditionito de sódio, fenil-naftilamina e fenóis aromáticos como terc-butilcatecol ou fenotiazínicos.

A quantidade de água utilizada na polimerização em emulsão está na faixa de 100 a 900 partes por peso, preferencialmente na faixa de 120 a 500 partes por peso, particularmente preferencial na faixa de 150 a 400 partes por peso de água, por 100 partes em peso da mistura de monômero.

Para reduzir a viscosidade durante a polimerização, para ajustar o pH e também como tampão de pH, os sais podem ser adicionados à fase aquosa na polimerização em emulsão. Sais típicos são sais de metais monovalentes, sob a forma de hidróxido de potássio e sódio, sulfato de sódio, carbonato de sódio, hidrogenocarbonato de sódio, cloreto de sódio e cloreto de potássio. Será dada preferência aos hidróxidos de sódio e potássio, hidrogenocarbonato de sódio e cloreto de potássio. As quantidades desses eletrólitos estão na faixa de 0 a 1 partes em peso, preferencialmente de 0 a 0,5 partes em peso, por 100 partes em peso da mistura de monômero.

A polimerização pode ser executada tanto em lotes como continuamente, em uma cascata de recipientes agitados.

Para realizar um curso uniforme da polimerização, apenas parte do sistema iniciador é utilizado para iniciar a polimerização e o restante é alimentado durante a polimerização. A polimerização é geralmente iniciada utilizando de 10 a 80% em peso, preferencialmente 30-50% em peso, da quantidade total do iniciador. A introdução de componentes individuais do sistema iniciador após o começo da polimerização também é possível.

Se produtos quimicamente uniformes devem ser produzidos, então butadieno ou acrilonitrila adicional é introduzida quando a composição ultrapassa a relação azeotrópica de butadieno / acrilonitrila. Introdução adicional é preferencialmente executada no caso das classes de NBR possuindo teores de acrilonitrila de 10 a 34% em peso, e, no caso de teores contendo de 40 a 50% em peso de acrilonitrila (W. Hofmann, Rubber Chem. Technol 36. (1963)). A introdução adicional é, como indicado, por exemplo, em DD 154 702, preferencialmente executada sob o controle do computador na base de um programa de computador.

Para remover monômeros não reagidos e componentes voláteis, o látex parado é sujeito a uma destilação a vapor. Aqui, temperaturas na faixa de 70°C a 150°C são empregadas, com a pressão sendo reduzida a temperaturas <100°C.

Antes da remoção dos componentes voláteis, o látex pode ser estabilizado posteriormente por meio de um emulsificante. Para este fim, é vantajoso utilizar os emulsificantes acima mencionados em quantidades de 0,1 a 2,5% em peso, preferencialmente de 0,5 a 2,0% em peso, por 100 partes em peso de borracha nitrílica.

Antes ou durante a coagulação do látex, um ou mais inibidores de envelhecimento podem ser adicionados ao látex. Fenólicos, aminas e outros inibidores de envelhecimento são apropriados para esta finalidade.

Inibidores de envelhecimento fenólicos apropriados são fenóis alquilados, fenol estirenado, fenóis estericamente impedidos tais como 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT), 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, fenóis estericamente impedidos contendo grupos ésteres, fenóis estericamente impedidos contendo tioéteres, 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol) (BPH) e tiobisfenóis estericamente impedidos.

Se a descoloração da borracha não for de nenhuma importância, inibidores de envelhecimento amina, por exemplo, misturas de diaril-p-fenilenodiaminas (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil-a-naftilamina (PAN), fenil-p-naftilamina (PBN), preferencialmente aquelas à base de fenilenodiamina, também são utilizados. São exemplos de fenilenodiaminas; N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-1,3-dimetilbutilo-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD), N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (7PPD), N,N'-bis-1,4-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina (77PD), etc.

Os outros inibidores de envelhecimento incluem fosfitos tais como fosfito tris (nonilfenil),

2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizado, 2-mercaptobenzimidazol (MBI), metil-2-mercaptobenzimidazol (MMBI), metilmercaptobenzimidazol de zinco (ZMMBI). Os fosfitos são geralmente utilizados em combinação com inibidores de envelhecimento fenólicos. TMQ, MBI e MMBI são utilizados principalmente para as classes de NBR que são peroxidicamente vulcanizadas.

Coagulação do látex

A coagulação do látex no processo de acordo com a invenção é executada utilizando pelo menos um sal de metal alcalino como precipitante, opcionalmente com até 40% em peso de sal de metal alcalino podendo ser substituído por um sal de cálcio. Ao mesmo tempo, a coagulação do látex e/ou processamento do látex coagulado é executado com água contendo íons de cálcio se sais de cálcio não estiverem presentes na coagulação do látex.

Sais de metais alcalinos apropriados são, por exemplo, cloreto de sódio, cloreto de potássio, sulfato de sódio, sulfato de potássio, nitrato de sódio, nitrato de potássio, formato de sódio, formato de potássio e também acetato de sódio e acetato de potássio. Até 40% em peso de sal de metal alcalino pode opcionalmente ser substituído por um sal de cálcio, tal como cloreto de cálcio, formato de cálcio ou nitrato de cálcio. É dada preferência à utilização de cloreto de sódio ou cloreto de potássio. Uma mistura de pelo menos 60% em peso de cloreto de sódio e/ou cloreto de potássio com um máximo de 40% em peso de cloreto de cálcio também é adequada.

A coagulação do látex é geralmente executada utilizando de 0,1 a 15% em peso, preferencialmente de 0,3 a 10% em peso, do sal ou sais de metais alcalinos, baseado na borracha nitrílica.

A concentração de sal de metal alcalino na solução precipitante é usualmente de 0,1 a 35% em peso, preferencialmente de 0,5 a 30% em peso, especialmente preferencial de 5 a 25% em peso.

A solução aquosa do precipitante pode ser produzida utilizando água deionizada ou água que não tenha sido deionizada e, assim, contém íons de cálcio. A utilização de água que não tenha sido deionizada é importante quando a coagulação do látex é executada na ausência de um sal de cálcio.

Gelatina

Afora os precipitantes descritos acima, é importante que a gelatina seja utilizada como co-precipitante no processo de acordo com a invenção.

Gelatina é uma mistura de polipeptídeos que, dependendo da forma em que é obtida, tem massa molar de 13 500 a 500 000 (determinado por eletroforese em gel SDS ou cromatografia de gel). Gelatina é obtida primeiramente por hidrólises mais ou menos extensivas do colágeno presente na pele de suínos, na derme de bovinos / bezerros e também nos ossos destes. Uma descrição de gelatina e de sua produção pode ser encontrada em Ullmanns

Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4 a Edição, Volume 12, Verlag Chemie, Weinheim-New York/1976), pp. 211-220. Gelatina é disponibilizada comercialmente como grânulos, gelatina em folha e como uma solução. A composição de aminoácidos corresponde em grande parte àquela do colágeno de onde foi obtido e compreende, com exceção do triptofano e metionina, todos os aminoácidos essenciais; o principal aminoácido é hidroxiprolina. Gelatina contém 84-90% de proteína e 2-4% de material mineral mais água para completar 100%.

É feita uma distinção entre dois métodos de produção: o "processo ácido" resulta em gelatinas incineradas por ácido e o "processo alcalino" que resulta em gelatinas incineradas por alcalinos. A matéria-prima para gelatina incinerada por ácido (predominantemente pele e couro de porco) é sujeitada a um processo de digestão ácida, por um número de dias. Na produção de gelatina incinerada por alcalinos, as dermes (camada intermediária entre o couro e o tecido subcutâneo) de bovinos ou ossos são tratados com álcali por 10-20 dias.

Todos os tipos de gelatina são apropriados para utilização como co-precipitantes na coagulação do látex, com graduações tendo alta massa molar, especialmente aquelas com uma viscosidade > 10 cP em uma solução aquosa a 10%, sendo especialmente adequada.

A gelatina é utilizada em uma quantidade de 10 ppm a 2% em peso, preferencialmente a partir de 30 ppm a 0,5% em peso, especialmente preferencial de 5 a 1000 ppm, baseados na borracha nitrílica.

Para a coagulação do látex, a gelatina é preferencialmente dissolvida em solução precipitante aquosa, ou seja, a solução de sal de metal alcalino. A solução precipitante geralmente contém de 0,1 a 35% em peso do sal de metal alcalino, com de 0,1 a 30% em peso sendo preferencial e 5-25% em peso sendo especialmente preferencial. A concentração de gelatina na solução precipitante está na faixa 0,001 a 3%, em peso, preferencialmente na faixa de 0,01 a 1 % em peso.

O látex tendo um pH de pelo menos 6, preferencialmente > 6, é usado para a coagulação. Se necessário, o pH é ajustado pela adição de uma base, preferencialmente de amônia ou hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. No processo da invenção, ácidos não são utilizados na coagulação do látex.

O látex utilizado para a coagulação vantajosamente possui uma concentração de sólidos na faixa de 1% a 40%, preferencialmente na faixa de 5% a 35% e, especialmente preferencial, na faixa de 10 a 30% em peso.

A coagulação do látex é executada em lotes ou de forma contínua. É dada preferência à coagulação contínua executada com o auxílio de bicos.

Em uma modalidade vantajosa do processo da invenção, a solução de sal de metal alcalino contendo gelatina é adicionada ao látex. Como uma alternativa, o látex também pode ser inicialmente adicionado e a solução de sal de contendo gelatina pode ser adicionada ao látex.

Tanto na coagulação do látex em lotes como na contínua, a temperatura do látex deve ser ajustada para um valor não superior a 50°C, preferencialmente < 50°C, especialmente preferencial < 40°C, antes do contato com a gelatina e a mistura deve ser aquecida a uma temperatura de até 100°C, preferencialmente a uma temperatura na faixa de 70 a 100°C após o contato. Desta forma, é possível reduzir a quantidade de sal necessária para a coagulação quantitativa do látex e aumentar a quantidade de impurezas que entram no soro durante a coagulação do látex. Além disso, a proporção de impurezas resultantes durante a coagulação do látex é reduzida e as partículas mais grossas tendo diâmetros > 5 mm são formadas podendo ser filtradas.

Lavagem da borracha nitrílica coagulada

Após a coagulação, a borracha nitrílica geralmente se apresenta na forma de migalhas. A lavagem da NBR coagulada é, portanto, também chamada de lavagem de migalhas. É possível ser utilizada tanto água deionizada (também abreviada para "DW"), como água que não tenha sido deionizada (também abreviada para "BW"), para lavagem dessas migalhas coaguladas. A água que não tenha sido deionizada contém íons de cálcio.

Se a coagulação do látex é executada utilizando um sal de metal alcalino em combinação com gelatina sem até 40% em peso de sal de metal alcalino sendo substituído por um sal de cálcio, um teor de cálcio é introduzido na borracha nitrílica em uma das duas maneiras seguintes: ou água que não tenha sido deionizada e, portanto, contenha íons de Ca ("BW" água) pode ser utilizada na lavagem da NBR coagulada ou água que não tenha sido deionizada é utilizada para produção de solução precipitante. Também é possível combinar as duas medidas entre si.

Lavagem é executada a uma temperatura na faixa de 15 a 90°C, sendo preferencial uma temperatura na faixa de 45 a 90°C.

A quantidade de água de lavagem é de 0,5 a 500 partes em peso, preferencialmente de 1 a 300 partes em peso, por 100 partes em peso de borracha nitrílica.

A migalha de borracha é preferencialmente sujeitada a vários estágios de lavagem, com a migalha de borracha sendo parcialmente desidratada entre as diferentes fases de lavagem. Os teores de umidade residual da migalha entre as diferentes fases de lavagem estão na faixa de 5 a 100% em peso, preferencialmente na faixa de 7 a 50% em peso. O número de estágios de lavagem é geralmente de 1 a 7, preferencialmente de 1 a 3. A lavagem é executada em lotes ou continuamente. É dada preferência à utilização de um processo de múltiplos estágios, contínuo, com a lavagem em contracorrente sendo preferencial a fim de economizar água.

Desidratação e secagem:

Após a lavagem concluída, a migalha de borracha nitrílica é tipicamente desidratada. Isso geralmente é executado em duas etapas. Na primeira etapa, a migalha de borracha é sujeitada à desidratação mecânica preliminar. Na segunda etapa, a água remanescente é

evaporada. Ambas as desidratações preliminares e secagem são executadas, preferencialmente, de forma contínua. Aparelhos apropriados para a desidratação mecânica preliminar são filtros de risca nos quais a água é espremida lateralmente através de uma fenda ou parafusos nos quais a desidratação mecânica é efetuada contra a corrente do produto (princípio de Welding).

O teor de cátions específico da borracha nitrílica pode ser adicionalmente influenciado, se desejado, pelo grau de desidratação mecânica preliminar. Isso não é obrigatório, mas pode ser vantajoso especialmente quando lavagem ineficiente é empregada. Lavagem eficiente resulta no teor de cátions apropriado imediatamente após a lavagem. Os teores da água após a desidratação mecânica preliminar estão na faixa de 5 a 25% em peso. Para ajustar a mistura de cátions remanescentes no produto, é útil que o teor de água após desidratação mecânica preliminar seja de 5 a 15% em peso, especialmente de 5 a 10% em peso.

Secagem da borracha nitrílica que tenha sido sujeitada a secagem preliminar é executada em um secador de leito fluidizado ou em um secador de prato. As temperaturas durante a secagem estão na faixa de 80 a 150°C. É dada preferência à secagem de acordo com um programa de temperatura, com a temperatura sendo reduzida até o final do processo de secagem.

As borrachas nitrílicas da invenção que possuem um índice de íon de acordo com a fórmula geral (I) e possuem uma alta estabilidade de armazenamento SS de um máximo de 5 unidades Mooney, uma alta taxa de vulcanização, boas propriedades mecânicas e o baixo inchaço desejado dos vulcanizados em água.

A alta estabilidade de armazenamento tem efeitos positivos, tanto antes quanto durante a secagem da borracha nitrílica, uma vez que, por outro lado, um certo envelhecimento indesejado da borracha ocorre durante a secagem. A alta estabilidade de armazenamento favorece o ajuste de um prescrita viscosidade Mooney objetivada. Como resultado, a quantidade de borracha nitrílica fora da especificação é reduzida. Além disso, a alta estabilidade de armazenamento resulta em uma redução de queixas devido a uma alteração da viscosidade Mooney durante o longo tempo de armazenamento ou transporte. As borrachas da invenção são adequadas para a produção reprodutível de misturas vulcanizáveis. Os moldados que podem ser obtidos por vulcanização, portanto, também apresentam um perfil de propriedades físicas e mecânicas reprodutíveis.

O baixo inchaço em água de vulcanizados de borracha nitrílica é importante para a selagem de materiais e também para mangueiras ou dutos que entrem em contato com água ou com meios contendo água.

Além disso, para a boa estabilidade de armazenamento, borrachas nitrílicas da invenção também possuem a alta taxa de vulcanização desejada (diferença do tempo de vulcanização inicial menos o tempo de vulcanização completa) e os vulcanizados obtidos

possuem um módulo muito bom.

A invenção, portanto, também prevê a utilização da borracha nitrílica da invenção para produção de misturas vulcanizáveis contendo pelo menos uma borracha nitrílica de acordo com a invenção, pelo menos um reticulador e, opcionalmente, aditivos adicionais.

5 Estas misturas vulcanizáveis são produzidas pela mistura de pelo menos uma borracha nitrílica de acordo com a invenção, pelo menos um reticulador e, opcionalmente, aditivos adicionais.

Como reticulador, é possível utilizar, por exemplo, reticuladores peroxídicos tais como peróxido de bis(2,4-diclorobenzil), peróxido de dibenzoílo, peróxido de bis(4-clorobenzoil), 1,1-bis-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, perbenzoato de tert-butil, 2,2-bis(t-butilperoxi)buteno, 4,4-di-tert-butilperoxinonil valerato, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de tert-butil cumila, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de di-t-butil e 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino.

Pode ser vantajoso utilizar não somente estes reticuladores peroxídicos, mas também aditivos adicionais através dos quais o rendimento de reticulação pode ser aumentado: são aditivos apropriados deste tipo, por exemplo, isocianurato trialílico, cianurato trialílico, trimetilolpropano tri(met)acrilato, trimellitate trialílico, dimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato butanodiol, trimetacrilato trimetilolpropano, diacrilato de Zn, dimetacrilato de Zn, 1,2 polibutadieno ou N, N'-m-fenilenedimaleimida.

20 A quantidade total de reticulador ou reticuladores fica geralmente na faixa de 1 a 20 phr, preferencialmente na faixa de 1,5 a 15 phr e, especialmente preferencial na faixa de 2 a phr, baseados na borracha nitrílica.

Também é possível utilizar o enxofre na forma solúvel ou insolúvel elementar ou doadores de enxofre como reticuladores.

25 São possíveis doadores de enxofre, por exemplo, dissulfeto dimorfolil (DTDM), 2-morfolino-ditiobenzotiazol (MBS), dissulfeto caprolactama, tetrasulfido dipentametenotirano (DPTT), e dissulfeto tetrametiltirano (TMTD).

Na vulcanização por enxofre de borrachas nitrílicas da invenção, também é possível a utilização de aditivos adicionais por meio dos quais o rendimento de reticulação pode ser aumentado. No entanto, reticulação pode, em princípio, ser executada utilizando doadores de enxofre ou de enxofre isoladamente.

Por outro lado, a reticulação das borrachas nitrílicas da invenção também pode ser executada somente na presença dos aditivos mencionados acima, ou seja, sem adição de doadores de enxofre ou enxofre elementar.

35 São aditivos apropriados por meio dos quais o rendimento de reticulação pode ser aumentado, por exemplo, ditiocarbamatos, tiuranos, tiazoles, sulfenamidas, xantogênicos, derivados de guanidina, caprolactamas e derivados de tiouréia.

Como ditiocarbamatos é possível utilizar, por exemplo, dimetilditiocarbamato de amônio, dietilditiocarbamato de sódio (SDEC), dibutilditiocarbamato de sódio (SDBC), dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC), dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC), dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC), etilfenilditiocarbamato de zinco (ZEPC),
 5 dibenzilditiocarbamato de zinco (ZBEC), pentametilenoditiocarbamato de zinco (Z5MC), dietilditiocarbamato telúrio, dibutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel e diisononilditiocarbamato de zinco.

Como tiuranos, é possível utilizar, por exemplo: dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), monossulfeto tetrametiltiuram (TMTM), dissulfeto de dimetildifeniltiuram, dissulfeto de
 10 tetrabenziltiuram, tetrasulfeto de dipentametenotetrametiltiuram e dissulfeto de tetraetiltiuram (TETD).

Como tiazóis, é possível utilizar, por exemplo: 2-mercaptobenzotiazol (MBT), dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS), mercaptobenzotiazol de zinco (ZMBT) e copper-2- mercaptobenzotiazol.

Como derivados de sulfenamida, é possível utilizar, por exemplo: N-ciclohexil-2-
 15 benzotiazolsulfenamida (CBS), N-tert-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS), N,N'- diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (DCBS), 2-morfolinotio benzotiazol (MBS), N- oxidietilenotiocarbamil-N-tert-butilsulfenamida e oxidietilenotiocarbamil-N-oxietilenosulfenamida.

Como xantogênicos, é possível utilizar, por exemplo, dibutilxantogênio de sódio,
 20 isopropil-dibutilxatogênio de zinco e dibutilxatogênio de zinco.

Como derivados de guanidina, é possível utilizar, por exemplo: difenilguanidina (DPG), di-o-tolilguanidina (DOTG) e o-tolilbiguanida (OTBG).

Como ditiofosfatos, é possível utilizar, por exemplo: dialquiditiofosfato de zinco (comprimento da cadeia dos radicais alquil: C2 a C16), dialquiditiofosfatos de cobre
 25 (comprimento da cadeia dos radicais alquil: C2 a C16) e polissulfeto de ditiofosforil.

Como caprolactama, é possível utilizar, por exemplo, ditio-bis-caprolactama.

Como derivados de tiouréia, é possível utilizar, por exemplo, N,N'-difeniltioureia (DPTU), dietiltioureia (DETU), e etilenotiouréia (ETU).

São aditivos adicionais apropriados, por exemplo: diaminadiisocianato de zinco,
 30 hexametilenotetramina, 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno e dissulfanos cíclicos.

Ambos os aditivos mencionados e os reticuladores podem ser usados individualmente ou em misturas. É dada preferência à utilização das seguintes substâncias para reticulação das borrachas nitrílicas: enxofre, 2 mercaptobenzotiazol, dissulfeto de tetrametiltiuram, monossulfeto de tetrametiltiuram, dibenzilditiocarbamato de zinco, tetrasulfeto dipentametenotetrametiltiuram, dialquiditiofosfato de zinco, dissulfato de dimorfolil, dietilditiocarbamato telúrio,
 35 dibutilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de zinco, dimetilditiocarbamato de zinco e ditiobiscaprolactama.

Os reticuladores e aditivos mencionados acima podem, cada um, ser utilizados em quantidades a partir de cerca de 0,05 a 10 phr, preferencialmente de 0,1 a 8 phr, especialmente de 0,5 a 5 phr (única adição, em cada caso, baseado na substância ativa).

Na reticulação de enxofre de acordo com a invenção, pode também ser útil empregar substâncias orgânicas ou inorgânicas adicionais, além dos reticuladores e aditivos mencionados acima. São exemplos dessas substâncias adicionais: óxido de zinco, carbonato de zinco, óxido de chumbo, óxido de magnésio, óxido de cálcio, ácidos graxos orgânicos saturados ou insaturados e seus sais de zinco, poliálcoois, álcoois amino tais como trietanolamina e também aminas tais como dibutilamina, dicitlohexilamina, ciclohexilatilamina e poliéster aminas.

Além disso, também é possível usar inibidores da vulcanização inicial. Estes incluem ciclohexiltioftalmida (CTP), N,N'-dinitrosopentametilenotetramina (DNPT), anidrido ftálico (PTA) e difenilnitrosamina. É dada preferência à ciclohexiltioftalmida (CTP).

Afora a adição do reticulador ou reticuladores, a borracha nitrílica da invenção também pode ser misturada com aditivos de borracha usuais adicionais.

Estes incluem, por exemplo, as substâncias típicas que são adequadamente conhecidos daqueles versados na técnica, por exemplo, os materiais de enchimento, ativadores de materiais de enchimento, agentes de proteção de ozônio, inibidores de envelhecimento, antioxidantes, auxiliares de processamento, óleos de diluição, plastificantes, materiais de reforço e agentes desmoldantes.

Como materiais de enchimento é possível utilizar, por exemplo, negro de fumo, sílica, sulfato de bário, dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de cálcio, carbonato de cálcio, óxido de magnésio, óxido de alumínio, óxido de ferro, hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio, silicatos de alumínio, diatomáceas terrosas, talco, caulins, bentonitas, nanotubos de carbono, Teflon (este último preferencialmente em pó) ou silicatos.

São possíveis ativadores de materiais de enchimento, especialmente, silanos orgânicos, tais como viniltrimetoxissilano, vinildimetoximetilsilano, viniltriethoxissilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, N-ciclo-hexil-3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, metiltrimetoxissilano, metiltriethoxissilano, dimetildimetoxissilano, dimetildietoxissilano, trimethylethoxysilano, isooctiltrimetoxissilano, isooctiltriethoxissilano, hexadeciltrimetoxissilano ou (octadecil)metildimetoxissilano. São ativadores de materiais de enchimento adicionais, por exemplo, substâncias ativas de superfície, tais como trietanolamina e etilenoglicóis tendo pesos moleculares de 74 a 10 000 g/mol. A quantidade de ativadores de materiais de enchimento é geralmente de 0 a 10 phr, baseado em 100 phr de borracha nitrílica.

Como inibidores de envelhecimento, é possível adicionar aqueles que já foram descritos no presente pedido a respeito da coagulação do látex para misturas vulcanizáveis. Estes são normalmente utilizados em quantidades de cerca de 0-5 phr, preferencialmente de 0,5 a 3 phr,

baseados em 100 phr de borracha nitrílica.

São possíveis agentes desmoldantes, por exemplo: ácidos graxos saturados e parcialmente insaturados e ácidos oléicos e seus derivados (ésteres de ácidos graxos, sais de ácido graxo, álcoois graxos, amidas de ácidos graxos), que são preferencialmente empregadas
5 como componentes da mistura, também produtos que podem ser empregados sobre a superfície do molde, por exemplo, produtos à base de compostos siliconados de baixo peso molecular, produtos à base de fluoropolímeros e produtos à base de resinas fenólicas.

Quando utilizados como componentes da mistura, os agentes desmoldantes são utilizados em quantidades de cerca de 0-10 phr, preferencialmente de 0,5 a 5 phr, baseados em
10 100 phr de borracha nitrílica.

Reforço por meio de portadores de força (fibras), compostos de vidro, de acordo com os ensinamentos de US-A- 4,826,721, também é possível como reforço por meio de cordas, tecidos, fibras compostas de poliamidas alifáticas e aromáticas (Nylon®, Aramida®), poliésteres e produtos de fibras naturais.

A invenção fornece ainda um processo para a produção de moldados à base de pelo menos uma borracha nitrílica de acordo com a invenção, que é caracterizado pelo fato de que a mistura vulcanizável mencionada acima é vulcanizada em um processo de moldagem, preferencialmente usando moldagem por injeção.

A invenção provê, portanto, a peça moldada que pode ser obtida pelo processo de vulcanização supramencionado.

Este processo possibilita a produção de um grande número de moldados, por exemplo, uma vedação, uma tampa, uma mangueira ou um diafragma. As borrachas nitrílicas da invenção possuindo o índice de íons específico são especialmente adequadas para a produção de uma vedação O-Ring, uma vedação plana, um anel de vedação corrugado, uma luva de vedação,
25 uma tampa de vedação, uma tampa de proteção contra pó, uma vedação de plugue, uma mangueira de isolamento térmica (com ou sem adição de PVC), uma mangueira de arrefecimento de óleo, uma mangueira de entrada de ar, uma mangueira de servo controle ou um diafragma de uma bomba.

Como uma alternativa para a produção direta de moldados à base de borracha nitrílica da invenção, é também possível que a produção da borracha nitrílica da invenção seja executada com (i) ou apenas uma reação de metátese ou (ii) a uma reação de metátese e uma subsequente hidrogenação ou (iii) apenas a uma hidrogenação. Estas reações de metátese e hidrogenação são ambas adequadamente conhecidas daqueles versados na técnica e estão descritas na literatura.

A metátese é conhecida, por exemplo, de WO-A-02/100941 e WO-A-02/100905.

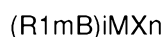
Uma hidrogenação pode ser executada utilizando catalisadores de hidrogenação homogêneos ou heterogêneos. Também é possível executar a hidrogenação in situ, ou seja, no

mesmo recipiente de reação, no qual, se for apropriado, a degradação metatética tenha sido executada também previamente e sem a necessidade de isolamento da borracha nitrílica degradada. O catalisador de hidrogenação é simplesmente adicionado ao recipiente de reação.

Os catalisadores utilizados são geralmente à base de ródio, rutênio ou titânio, mas também é possível utilizar platina, irídio, paládio, rênio, rutênio, ósmio, cobalto ou cobre como metal ou preferencialmente na forma de compostos metálicos (ver, por exemplo, US- A- 3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-A-35 41 689, DE-A-35 40 918, EP-A-0 298 386, DE- A-35 29 252, DE-A-34 33 392, US-A-4,464,515 e US-A-4, 503,196).

Catalisadores e solventes apropriados para hidrogenação em fase homogênea são descritos abaixo e também são conhecidos de DE-A-25 39 132 e EP-A-0 471 250.

A hidrogenação seletiva pode, por exemplo, ser atingida na presença de um catalisador contendo ródio ou rutênio. É possível utilizar, por exemplo, um catalisador da fórmula geral



em que M é rutênio ou ródio, os radicais R₁ são iguais ou diferentes e são cada um um grupo Ct-Cs-alquila, um grupo C₄-C₈-cicloalquila, um grupo C₆-C₁₀-arila ou um grupo C₇- C₁₅-aralquila, B é fósforo, arsênico, enxofre ou um grupo sulfóxido S=O, X é hidrogênio ou um ânion, preferencialmente de halogênio e, especialmente preferencial de cloro ou bromo, I é 2, 3 ou 4, m é 2 ou 3 e n é 1, 2 ou 3, preferencialmente 1 ou 3. São catalisadores preferenciais; cloreto de tris(trifenilfosfina)ródio(I), cloreto de tris(trifenilfosfina)ródio(III) e cloreto de tris(dimetil sulfóxido)ródio(III) e também tetrakis(trifenilfosfina)hidreto de ródio da fórmula (C₆H₅)₃P)₄RhH e os compostos correspondentes, em que a trifenilfosfina tenha sido completamente ou parcialmente substituída por triciclohexilfosfina. O catalisador pode ser usado em pequenas quantidades. É adequada uma quantidade na faixa de 0,01-1%, em peso, preferencialmente na faixa de 0,03-0,5% em peso e especialmente preferencial na faixa de 0,1 -0,3% em peso, baseada no peso do polímero.

É normalmente útil utilizar o catalisador junto com um co-catalisador que é um ligante da fórmula R₁mB, em que R₁, m e B são como definidos acima para o catalisador. É dada preferência a m sendo 3, B sendo fósforo, e os radicais R₁ podem ser idênticos ou diferentes. É dada preferência a co-catalisadores tendo radicais triálquil, tricicloalquil, triarilo, triaralquil, monoalquil diaril, monociclo-alquil diaril, monoaril dialquila, monocicloalquil dialquila, monoaril dicicloalquil ou monoaril dicicloalquil.

Exemplos de co-catalisadores podem ser encontrados, por exemplo, no EUA-A- 4,631,315. O co-catalisador preferido é trifenilfosfina. O co-catalisador é preferencialmente utilizado em quantidades na faixa de 0,3-5% em peso, preferencialmente no intervalo 0,5- 4% em peso, baseada no peso da borracha nitrílica a ser hidrogenada. Preferência é dada também à taxa de peso entre o catalisador contendo ródio e o co-catalisador sendo na faixa de 1:3 a 1:55, especialmente preferencial na faixa de 1:5 a 1:45. Baseada em 100 partes por peso de

borracha nitrílica a ser hidrogenada, é útil empregar de 0,1 a 33 partes em peso do co-catalisador, preferencialmente de 0,5 a 20 partes em peso, e muito especialmente preferencial, de 1 a 5 partes em peso, especialmente mais do que 2 mas menos do que 5 partes em peso.

5 procedimento prático para esta hidrogenação é suficientemente conhecido de uma pessoa versada na técnica a partir de US-A- 6,683,136. É geralmente executado por tratamento da borracha nitrílica a ser hidrogenada em um solvente tais como tolueno ou monoclorobenzeno com hidrogênio a uma temperatura na faixa de 100 a 150°C e uma pressão na faixa de 50 a 150 bar por 2 a 10 horas.

10 Para efeitos da presente invenção, hidrogenação é uma reação de pelo menos 50%, preferencialmente 70-100%, especialmente preferencial 80-100% das ligações duplas presentes na borracha nitrílica de partida.

Quando são utilizados catalisadores heterogêneos, eles são geralmente à base de paládio que são apoiados em, por exemplo, carbono, sílica, carbonato de cálcio ou sulfato de bário.

15 As borrachas nitrílicas hidrogenadas opcionais obtidas por metátese e/ou reação de hidrogenação das borrachas nitrílicas da invenção podem ser introduzidas de forma análoga à borracha nitrílica da invenção em composições vulcanizáveis e utilizadas para produção de moldados à base de tais vulcanizáveis. Estas borrachas nitrílicas hidrogenadas opcionais possuem viscosidades Mooney (ML (1+4 @ 100°C)) de 1 a 50, preferencialmente de 1 a 40 unidades Mooney. A viscosidade Mooney (ML (1+4 @ 100°C)) é determinada por um viscosímetro de disco de corte, em conformidade com a norma DIN 53523/3 ou ASTM D 1646 em 100°C.

EXEMPLOS:

- Determinação dos teores de cátions

25 Para determinar os contextos de cátions, 0,5 g de borracha nitrílica foram digeridas por incineração via seca a 550°C num cadinho de platina, com posterior destilação das cinzas em ácido clorídrico. Após diluição apropriada da solução de digestão com água

deionizada, os teores de metais são medidos por ICP-OES (plasma indutivamente acoplado

30 espectrometria de emissão óptica) com os seguintes comprimentos de onda:

Cálcio: 317,933 nm,

Magnésio: 285,213 nm,

Potássio: 766,491 nm,

Sódio: 589,592 nm

35 contra soluções de calibração comparadas ao ácido da matriz. Dependendo da concentração de elementos na solução de digestão e da sensibilidade do instrumento de medição utilizados, as concentrações das soluções de amostra foram comparadas para a região

linear de calibração para os comprimentos de onda utilizados em cada caso (B. Welz "Atomic Absorption Spectrometry", 2a ed., Verlag Chemie, Weinheim 1985, capítulos 9.1, 9.1.1, 9.1.2 e 9.1.3, pp. 251-262)

- Estabilidade de armazenamento

5 As borrachas NBR secas são caracterizadas pela viscosidade Mooney antes e após o armazenamento em ar quente por 48 horas a 100°C, ou seja, a viscosidade Mooney foi determinada uma vez diretamente após a secagem (ou seja, antes do armazenamento em ar quente) e também, posteriormente, após o envelhecimento de ar quente por 48 horas a 100°C.

- Comportamento da vulcanização inicial e taxa de vulcanização

10 O comportamento da vulcanização inicial (scorch Mooney) é determinado a 120°C por meio de um viscosímetro de disco de corte, em conformidade com a norma DIN 53 523. Um rotor pequeno (S) é utilizado para a determinação. "MS 5 (120°C)" é o tempo em minutos durante o qual o valor Mooney aumenta por 5 unidades Mooney a partir do valor mínimo.

A taxa de vulcanização é determinada a 160°C, em conformidade com a norma DIN 53 529, parte 3, por meio de um reômetro Monsanto (MDR-2000E) como a diferença $t_{90} - t_{10}$ em que t_{10} e t_{90} são o tempo de vulcanização em que 10%, e 90%, respectivamente, do grau final de vulcanização são atingidos.

- Propriedades mecânicas

20 As propriedades mecânicas das borrachas (por exemplo, o estresse em vários alongamentos, resistência à tração e alongamento na ruptura) são determinados em vulcanizados em conformidade com a norma DIN 53 504.

- Inchaco em água

25 A determinação do inchaço em água dos vulcanizados de borracha nitrílica (WS) é executada em conformidade com a norma DIN 53 521, com o corpo de teste cilíndrico tendo, como um desvio da norma, uma espessura de 4 mm com um diâmetro de 36,6 milímetros. A quantidade determinada é o aumento de peso em % em peso, após o armazenamento por 7 dias a 100°C em água deionizada.

- Teor de cloro

30 O teor de cloro das borrachas nitrílicas da invenção é determinado como se segue por um método baseado na DIN EN 14582, método A: a amostra de borracha nitrílica é digerida em uma fusão de peróxido de sódio e nitrato de potássio em um recipiente de pressão Parr. Solução de sulfito é adicionada à fusão resultante e a mistura é acidificada com ácido sulfúrico. Na solução obtida, o cloreto formado é determinado por titulação potenciométrica com solução de nitrato de prata e calculado como cloro.

35 Quando a abreviação RT é utilizada nas tabelas abaixo, esta é a temperatura de 20°C +/- 2°C. Exemplos comparativos são, em cada caso, denotados por um "C" antes do número do exemplo nas tabelas.

Produção de NBR por polimerização em emulsão

Um látex NBR foi produzido baseado nas formulações apresentadas na Tabela 1 abaixo. Quantidades de todos os materiais de partida são dadas em partes por peso por 100 partes em peso da mistura de monômero. A polimerização foi executada a uma temperatura de 20°C por um período de 7 horas até que uma conversão de polimerização de 74% tenha sido atingida.

Tabela 1:

Produção de Látex	Partes em peso
Butadieno	56
Acrilonitrila	44
Quantida total de água	200
Erkantil® BXG ¹⁾	2.8
Baykanol® PQ ²⁾	0.84
Sal de K de ácido graxo de coco	0.56
KOH	0.05
t-DDM ⁶⁾	0.33/0.33
Peroxodissulfato ³⁾ de potássio	0.27
Tris(a-hidroxietil)amina ⁴⁾	0.15
Ditionito ⁵⁾ de Na	1.19
Diethylhidroxilamina	0.5
Hidróxido de potássio	1.28
Vulkanox® KB ⁷⁾	- 1.25

1) Sal de sódio de uma mistura de ácidos naftalenosulfônico disulfonado e monosulfonado possuindo substituintes oligômeros isobutileno (Erkantil® BXG)

2) Sal de sódio de sulfonatos metilenobisnaftaleno (Baykanol® PQ, Lanxess Deutschland GmbH)

3) Aldrich número de catálogo: 21,622-4

4) Aldrich número de catálogo: T5 ,830-0

5) Aldrich número de catálogo: 15,795-3

6) t-DDM (dodecil mercaptano terciário): mistura C12-mercaptano da Lanxess Deutschland GmbH.

Se dois valores numéricos são apresentados em uma das colunas da Tabela 1 acima, isso significa que a quantidade total do respectivo material de partida não foi adicionado em uma parcela única, mas sim uma primeira parte foi introduzida no início da polimerização e uma parte adicional foi acrescentada posteriormente. As reações em que essa adição subsequente foi realizada são indicadas abaixo.

O látex NBR foi produzido em lotes em uma autoclave de 2 m³ equipada com um agitador. 350 kg da mistura de monômero e uma quantidade total de água de 700 kg foram utilizados no lote. Os emulsificantes Erkantol® BXG (9,8 kg), Baykanol® PQ (2,94 kg) e o sal de potássio de ácido graxo de coco (1,96 kg) e 180 g de hidróxido de potássio, juntamente com 5 600 kg de água foram colocados na autoclave e liberados por meio de uma corrente de nitrogênio. Após completa a descarga de nitrogênio, os monômeros desestabilizados (196 kg de butadieno e 154 kg de acrilonitrila) e parte do regulador t-DDM (1,16 kg) foram introduzidos no reator. Posteriormente, o reator foi fechado. A quantidade remanescente de água (100 kg) foi utilizada para o preparo de soluções aquosas de tris(a-hidroxietil)amina, peroxodissulfato de 10 potássio e solução tampão. A polimerização foi iniciada a 20°C pela adição de soluções aquosas de 950 g de peroxodissulfato de potássio (correspondente a 0,27 parte em peso apresentadas na Tabela 1) e 530 g de tris(a-hidroxietil)amina (correspondente a 0,15 parte em peso apresentadas na Tabela 1) e a mistura de polimerização foi mantida a esta temperatura durante todo o tempo de polimerização. O curso da polimerização foi seguido por determinação 15 gravimétrica da conversão. Em uma conversão de polimerização de 15%, mais 1,16 kg de regulador de t-DDM (correspondente a 0,33 parte em peso apresentadas na Tabela 1) foram introduzidos. Quando uma conversão de 74% havia sido atingida (7 h), a polimerização foi interrompida pela adição de uma solução aquosa de ditionita/(N, N dietilhidroxilamina de sódio (DEHA) e hidróxido de potássio. Monômeros não reagidos e outros componentes voláteis foram 20 removidos através de meios de destilação a vapor.

Antes da coagulação, uma quantidade de 1,0 parte em peso de 4-metil-2,6-tert-butilfenol (Vulkanox® KB da Lanxess Deutschland GmbH), baseada em 100 partes em peso de sólidos foram adicionados ao látex de NBR. Uma força de dispersão de 50% de Vulkanox® KB na água foi utilizada para isso.

25 A dispersão de Vulkanox® KB foi baseada na seguinte formulação, com a preparação sendo executada de 95 a 98 °C por meio de um Ultraturrax:

360 g de água deionizada (água DW)

40g de éter poliglicol alquilfenóis (NP® Emulgator 10 da Lanxess Deutschland GmbH)

400g de Vulkanox® KB da Lanxess Deutschland GmbH

30 Dados característicos do látex obtidos desta forma são resumidos na Tabela 2 abaixo.

Tabela2:

Granulometria (d ₅₀) [nm]	32
Teores de sólidos [% em peso]	21.3
Valor do pH	10.9
Teor de Acrilonitrila [% em peso]	38.6%

A) Processamento do látex

A concentração da solução de sal e as quantidades de sal utilizadas para a precipitação foram calculadas em cada caso sem água de cristalização. Os sais utilizados na coagulação do látex, a concentração das soluções salinas, as quantidades de sal utilizadas baseada na NBR, a temperatura de coagulação, a temperatura durante a lavagem e a duração da lavagem estão listados nas tabelas a seguir.

As graduações de gelatina utilizadas foram procuradas a partir da anteriormente fábrica de gelatina Koepff & Söhne / Heilbronn. Os parâmetros característicos para as variadas graduações de gelatina utilizadas nos experimentos, por exemplo, tipo de gelatina incinerada ("ácido" ou "alcalina"), ponto isoelétrico (IEP) e viscosidade de soluções a 10% em água, são baseadas em dados do fabricante.

Para produzir as soluções de gelatina, a gelatina foi primeiramente inchada em água por 1/2 - 1 h à temperatura ambiente e, em seguida, dissolvida com o aquecimento. A adição de sal de metal alcalino foi executada em cada caso após a completa dissolução da gelatina.

Na primeira tentativa (Tabela 3), a influência da graduação de gelatina sobre a sua atividade de coagulação foi examinada. No experimento de referência que não estava de acordo com a invenção, em que não foi utilizada gelatina (não mostrada na Tabela 3), uma quantidade de cloreto de sódio de 13,2%, em peso, baseada na NBR / sólidos foi necessária para a coagulação quantitativa do látex. Os exemplos de acordo com a invenção mostrados na Tabela 3, que foram executados utilizando gelatina como co-precipitante, foram executados utilizando uma quantidade constante de cloreto de sódio a 6,0% em peso de NaCl. Esta quantidade de cloreto de sódio sozinha não era suficiente para a coagulação quantitativa do látex. Nesses experimentos, a quantidade de graduação respectiva necessária para coagulação quantitativa do látex (Tabela 3) foi determinada em cada caso. Para os experimentos, 250 g de látex foram utilizadas em cada caso. A concentração da solução de cloreto de sódio, em cada caso, foi de 20% em peso. As soluções de cloreto de sódio contendo gelatina foram adicionadas ao látex à temperatura ambiente, enquanto agitando e depois aquecido a 90°C enquanto agitando. Os resultados desses experimentos são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Primeira tentativa (Exemplos 1-7 de acordo com a invenção)

Coagulação do látex utilizando várias graduações de gelatina.

Exem plo	Graduação de Gelatina			Condições de Precipitação				
	Tipo de inciner a-ção	Ponto isoelétrico	Viscosidade na água (10% de solução de força) [CP]	Precipitante	Qtde. de sal baseada na NBR [% em peso]	Qtde. de gelatina baseada na NBR [ppm]	Temperatura do látex em adição de sal [°C]	Temperatura da migalha de dispersão depois do aquecimento [°C]
1	ácida	8.7	92.1	NaCl/gelatina	6.0	140	RT	90

2	Acida	8.5	66.2	NaCl/gelatina	6.0	660	RT	90
3	Acida	7.6	28.1	NaCl/gelatina	6.0	820	RT	90
4	Acida	6.7	17.8	NaCl/gelatina	6.0	1300	RT	90
5	Alcalina	4.9	36	NaCl/gelatina	6.0	820	RT	90
6	Alcalina	4.9	21.9	NaCl/gelatina	6.0	1300	RT	90
7	Alcalina	4.6	8.4	NaCl/gelatina	6.0	1650	RT	90

Os experimentos da Tabela 3 mostram que a adição de até mesmo pequenas quantidades de gelatina, independentemente de terem sido obtidas por incineração ácida ou alcalina, tornam possível compensar a quantidade de sal que é insuficiente para a coagulação quantitativa do látex e que a graduação da gelatina tendo uma massa molar elevada (alta viscosidade em água) como auxiliares de coagulação do látex sob as condições escolhidas levam a resultados um pouco melhores do que as graduações de gelatina tendo uma baixa massa molar. Como resultado da utilização da gelatina como co-precipitante, a quantidade de sais de metais alcalinos necessária para a coagulação quantitativa do látex é reduzida e, como consequência a carga de sal das águas residuais é reduzida significativamente.

Para testes adicionais, grandes quantidades de látex foram coaguladas. Estas coagulações foram executadas sem a gelatina e de acordo com a invenção utilizando gelatina como co-precipitante (Tabela 4). As quantidades de sal em cada caso designadas por meio de experimentos preliminares para que ambas a coagulação quantitativa do látex e migalhas suficientemente grandes da borracha (> 5 mm) fossem obtidas utilizando quantidades mínimas de sal, de modo que nenhuma migalha de borracha fosse levada pelo fluxo de água de lavagem durante a lavagem subsequente.

25 kg de látex foram processados em cada caso para dar sólido. A coagulação do látex foi executada em lotes em um recipiente aberto agitado possuindo uma capacidade de 100 l. Aqui, o látex foi inicialmente colocado no recipiente de coagulação e misturado enquanto agitando com a solução aquosa do coagulante, com os exemplos de acordo com a invenção sendo executados utilizando gelatina contendo soluções de sais de metais alcalinos. Detalhes do procedimento para coagulação do látex são apresentados na Tabela 4 a temperatura de

látex em que o precipitante foi adicionado ao látex inicialmente carregado é mostrado na coluna 5 e a temperatura a que a mistura de reação após a adição da solução precipitante foi aquecida é mostrada na coluna 6 da Tabela 4.

Após a conclusão da coagulação do látex, a migalha de borracha foi separada do soro por meio de uma peneira e lavada sob as condições indicadas na Tabela 4.

Um recipiente com capacidade de 100 l foi utilizado para a lavagem da migalha. O recipiente foi provido com uma entrada e uma saída. Dois trilhos foram instalados no interior do recipiente para que a saída pudesse ser fechada através de uma peneira (abertura de malha: 2 mm), antes que a lavagem fosse executada, assim a migalha coagulada não foi varrida para fora durante a lavagem. Lavagem foi executada utilizando uma vazão constante de água de 200 l / h. Dutos normais de água contendo íons de cálcio ("BW") foram utilizados para a lavagem (ver Tabela 4).

Os experimentos apresentados na Tabela 4 foram executados utilizando os precipitantes a seguir:

Solução precipitante 1) composta de uma solução aquosa de cloreto de sódio a 20%, com água de processo normal (não deionizada e, portanto, contendo íons de cálcio), sendo utilizadas para produzir a solução.

Solução precipitante 2) composta de uma solução aquosa de cloreto de magnésio a 10%, com água de processo normal (não deionizada e, portanto, contendo íons de cálcio), sendo utilizadas para produzir a solução.

Solução precipitante 3) composta de uma solução aquosa de cloreto de cálcio a 0,3%, com água de processo normal (não deionizada e, portanto, contendo íons de cálcio), sendo utilizadas para produzir a solução.

Solução precipitante 4) composta de uma solução de cloreto de sódio a 20% contendo 0,047% em peso de gelatina incinerada com ácido (viscosidade em solução aquosa a 10%: 92,1 cP; ponto isoelétrico: 8,7), com água deionizada (DW), sendo utilizada para produzir a solução.

Solução precipitante 5) composta de uma solução de cloreto de sódio a 20% contendo 0,2% em peso de gelatina incinerada com ácido (viscosidade em solução aquosa a 10%: 92,1 cP; ponto isoelétrico: 8,7), com água deionizada (DW), sendo utilizada para produzir a solução.

Solução precipitante 6) composta de uma solução de cloreto de potássio a 10% contendo 0,067% em peso de gelatina incinerada com ácido (viscosidade em solução aquosa a 10%: 92,1 cP; ponto isoelétrico: 8,7), com água deionizada (DW), sendo utilizada para produzir a solução salina.

Tabela 4: Segunda tentativa

	Condições de Precipitação	Condições de Lavagem
--	---------------------------	----------------------

Exem- plo	Precipitant e	Qtde. de sal basead o na NBR [% em peso]	Qtde. de gelatina basead a na NBR [ppm]	Temper- atura do latex em adição de sal [°C]	Temper- atura da dispersão de migalha depois do aquecime nto [°C]	Tipo de água	T [°C]	Time [h]
C 8	NaCl ¹⁾	13.2	-	RT	90	BW	60	8.0
C 9	NaCl ¹⁾	13.2	-	RT	60	BW	60	8.0
C 10	NaCl ¹⁾	13.2	-	60	60	BW	60	8.0
C 11	MgCl ₂ ²⁾	1.36	-	RT	60	BW	60	8.0
C 12	CaCl ₂ ³⁾	1.8	-	RT	60	BW	60	8.0
13	NaCl/gelati n ⁴⁾	6.0	140	RT	90	BW	60	8.0
14	NaCl/gelati n ⁵⁾	5.0	500	RT	90	BW	60	8.0
15	KCl/gelatin ⁶⁾	7.5	500	RT	90	BW	60	8.0
C 16	H ₂ SO ₄ /gela tin		5000	RT	90	BW	60	8.0

1) Utilização de solução precipitante 1)

2) Utilização de solução precipitante 2)

3) Utilização de solução precipitante 3)

4) Utilização de solução precipitante 4)

5) Utilização de solução precipitante 5)

6) Utilização de solução precipitante 6)

Experimento comparativo C 16 foi executado de acordo com o ensinamento de U.S- A- 2,487,263, utilizando gelatina incinerada em ácido possuindo uma viscosidade de 92,1 cP (resistência em água de 10%).

10 Nos exemplos de acordo com a invenção na Tabela 4, mostra-se que quantidades significativamente menores de sal são necessárias para a coagulação quantitativa do látex quando utilizando gelatina em combinação com sais de metal alcalino do que no caso da coagulação do látex utilizando sais de metais alcalinos sem adição de gelatina. A utilização da gelatina como co-precipitante torna possível reduzir a carga de sal das águas residuais obtidas no processamento do látex.

15 Após a execução da coagulação do látex, a migalha de borracha foi retirada do soro do látex por meio de uma peneira. Cerca de 200 g do soro de látex foram normalmente tomadas e realimentadas em refluxo por 1/2 h para remover todos os resíduos de polímeros e filtrados através de uma peneira 20 pm. A determinação da COD do soro (CODsoro) foi executada em

conformidade com a norma DIN 38 409, parte 41 ou H 41-1 e H 41-2 por determinação do consumo de dicromato de potássio em meio ácido sulfúrico, na presença de um catalisador de sulfato de prata. Do COD do soro (CODsoro), a COD remanescente no soro baseada em 1 kg de borracha nitrílica coagulada (CODNBR) foi calculada com o auxílio das equações dadas na descrição.

Tabela 5: Valores COD para os exemplos na Tabela 4

Exemplo	Precipitante	SC [% em peso]	m _{sc} [gsc/kg of latex]	COD _s [go2/kg _{serum}]	COD _{nbr} [go2/kg _{NBR}]
C 8	NaCl ⁽¹⁾	21.3	138.6	49	213
C 9	NaCl ⁽¹⁾	21.3	138.6	48	209
C 10	NaCl ⁽¹⁾	21.3	138.6	47	204
C11	MgCl ₂ ⁽²⁾	21.3	286	50	191
C12	CaCl ₂ ⁽³⁾	21.3	1260	8.3	75
13	NaCl/gelatin ⁽⁴⁾	21.3	63	55	219
14	NaCl/gelatin ⁽⁵⁾	21.3	52	56	221
15	KCl/gelatin ⁽⁶⁾	21.3	157	52	230
C 16	H ₂ SO ₄ /gelatin	21.3	2000	11.8	154

Na Tabela 5, é mostrado que os valores de COD baseados em 1 kg de NBR são maiores no caso de coagulação do látex de acordo com a invenção utilizando cloreto de sódio/gelatina e utilizando cloreto de potássio/gelatina do que nos exemplos comparativos que não estão de acordo com a invenção, em que a coagulação do látex é executada sem a utilização de gelatina, ou seja, uma menor quantidade de COD é incorporada na migalha de borracha quando utilizando a gelatina como co-precipitante.

Depois de completa a lavagem, a migalha de borracha nos exemplos apresentados na Tabela 4 (exemplos de acordo com a invenção e exemplos comparativos que não estão de acordo com a invenção) foi retirado por meio de uma peneira e sujeitada à desidratação preliminar para um teor de umidade residual de 5 a 15% em peso, em um parafuso Welding.

A secagem final das amostras de borracha que haviam sido sujeitadas a secagem preliminar foi executada em lotes em forno a vácuo de secagem a 70°C para um teor de umidade residual <1,5% em peso.

Para determinar os teores de cátions, alíquotas das amostras de borracha foram incineradas em conformidade com a norma DIN 53 568 e determinadas por meio de espectroscopia de absorção atômica em conformidade com a norma DIN 51401.

Os teores de cátions e do índice de íon II da borracha nitrílica de acordo com a invenção e daqueles não de acordo com a invenção da Tabela 4 são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Teores de íons/ índice de íons II de borrachas nitrílicas da Tabela 4

Exemplo	Precipitante	Teor de Cl	Teor de Cátion
---------	--------------	------------	----------------

		[ppm]	Ca [ppm]	Mg [ppm]	Na [ppm]	K [ppm]	II
C 8	NaCl	320	215	7	175	12	32.4
C 9	NaCl	540	331	10	220	45	47.5
C 10	NaCl	570	417	8	270	33	57.4
C11	MgCl ₂	200	170	450	165	50	85.9
C12	CaCl ₂	170	1650	5	155	60	140.9
13	NaCl/gelatin ⁴⁾	310	16	2	185	17	18.4
14	NaCl/gelatin ⁵⁾	290	50	3	200	17	22.4
15	KCl/gelatin ⁶⁾	340	45	5	110	220	24.8
C16	H ₂ SO ₄ /gelatin	Não determinado					

As borrachas NBR secas foram caracterizadas pela viscosidade Mooney antes e após o armazenamento em ar quente a 100°C por 48 horas, ou seja, a determinação da viscosidade Mooney foi executada imediatamente após a secagem (ou seja, antes do armazenamento em ar quente) e também, subsequente, após envelhecimento de ar quente a 100°C por 48 horas.

Tabela 7: Estabilidades de armazenamento de borrachas nitrílicas da Tabela 4

Exemplo	Precipitante	ML(1+4@100°C) [MU]		
		MV1	MV2	SS
C 8	NaCl	48	47	-1
C 9	NaCl	47	48	1
V10	NaCl	47	48	1
C11	MgCl ₂	45	50	5
C12	CaCl ₂	47	50	3
13	NaCl/gelatin ⁴⁾	48	48	0
14	NaCl/gelatin ⁵⁾	48	48	0
15	KCl/gelatin ⁶⁾	47	48	1
C16	H ₂ SO ₄ /gelatin	47	59	12

Pode ser visto a partir da Tabela 7 que a borracha nitrílica que foi produzida não de acordo com a invenção, mas de acordo com a US 2,487,263 tem estabilidade de armazenamento pobre. Por isso não foi examinada adicionalmente a seguir.

10 Misturas de borracha baseadas nas borrachas nitrílicas descritas na Tabela 4 foram produzidas conforme a Tabela 8, em um misturador de laboratório de 1.5 l, com os componentes individuais da mistura sendo misturados na ordem indicada na tabela. Todos os componentes da mistura são reportados em partes em peso, baseada em 100 partes em peso da borracha nitrílica.

Tabela 8: Composição das misturas de borracha

Componentes da Mistura	Qtde. em partes em peso
NBR	100.0
Ácido esteárico	2.0
Oxido de Zinco	5.0
Carbono Negro N 330	40.0
Resina Fenol-formaldeído (Plastikator® FH; Lanxess Deutschland GmbH)	5.0
N-Ciclohexilbenzotiazilsulfenamida (Vulkacit® CZ; Lanxess, Deutschland GmbH)	0.9
Enxofre	1.5

O comportamento de vulcanização das misturas foi determinado em um reômetro a 160°C, de acordo com a norma DIN 53 529 utilizando o reômetro Monsanto MDR 2000E. Os tempos de vulcanização característica t_{10} e t_{90} foram determinados desta maneira.

- 5 Em conformidade com a norma DIN 53 529, parte 3: t_{10} : tempo em que 10% da conversão foi alcançada t_{90} : tempo em que 90% da conversão foi alcançada

Os corpos de teste vulcanizados necessários para medidas adicionais foram produzidos por vulcanização a 160°C em uma prensa sob pressão hidráulica de 120 bar por 30 minutos. O estresse a 300% de alongamento (σ_{300}), a resistência à tração ($\sigma_{max.}$) e o alongamento na ruptura (ϵ_b) dos vulcanizados foram determinados por meio de um ensaio de tração em conformidade com a norma DIN 53504.

- 10 A determinação do inchaço em água dos vulcanizados de borracha nitrílica (WS) foi executada em conformidade com a norma DIN 53 521. Como um desvio do padrão, o corpo de teste cilíndrico possuía espessura de 4 mm em um diâmetro de 36,6 mm. O aumento de peso em % em peso, após o armazenamento por sete dias a 100°C em água deionizada foi determinado.

Tabela 9: Comportamento de vulcanização e propriedades de vulcanização das borrachas nitrílicas de acordo com a invenção a partir da Tabela 4.

Exemplo	Precipitante	II	Vulcanização				Propriedades de vulcanização			
			MS 5 (120°C) [min]	T_{10} [sec]	t_{90} [sec]	$t_{90}-t_{10}$ [sec]	σ_{300} [MPa]	$\sigma_{max.}$ [MPa]	ϵ_b [%]	WS [% by wt.]
C 8	NaCl	32.4	40	5.3	19.3	14.0	11.2	22.0	487	7.1
C 9	NaCl	47.5	40	5.6	20.2	14.6	11.2	21.4	474	9.6
C 10	NaCl	57.4	40	5.3	20.4	15.1	11.1	23.3	494	10.2
C11	MgCl ₂	85.9	45	6	20.7	14.7	10.5	24.2	545	7.8
C12	CaCl ₂	140.9	49	6.7	33.1	26.4	10.2	23.9	559	7.7
13	NaCl/gelatin ⁴⁾	18.4	38	5.5	19	13.5	11.3	20.9	467	6.9
14	NaCl/gelatin ⁵⁾	22.4	36	5	13.3	8.3	11.1	23.7	516	6.8
15	KCl/gelatin ⁶⁾	24.8	36	5.3	19	13.7	11.1	21.8	440	6.5

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que o comportamento de vulcanização e as propriedades de vulcanização de borrachas nitrílicas que tenham sido processadas com sais de metais alcalinos e gelatina exibem propriedades semelhantes ou melhores que as correspondentes borrachas nitrílicas que foram processadas utilizando apenas o cloreto de sódio (sem adição de gelatina). O inchaço em água (WS) das borrachas nitrílicas coaguladas utilizando gelatina é especialmente vantajoso. Os látex de borracha nitrílica processados utilizando cloreto de magnésio e utilizando cloreto de cálcio (sem a utilização de gelatina) possuem propriedades de vulcanizado piores (baixo módulo e maior inchaço em água).

REIVINDICAÇÕES

1. Borracha nitrílica, **caracterizada** pelo fato de que contém unidades repetidas de pelo menos uma nitrila α,β -insaturada, e pelo menos um dieno conjugado e possui um índice de

$$I = \frac{3c(\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/mol}} + \frac{3c(\text{Mg}^{2+})}{24 \text{ g/mol}} + \frac{c(\text{Na}^+)}{23 \text{ g/mol}} + \frac{c(\text{K}^+)}{39 \text{ g/mol}} \quad (I)$$

íon definido de acordo com a fórmula geral (I) de 18 a 29 ppm x g/mol,

5 em que $c(\text{Ca}^{2+})$, $c(\text{Mg}^{2+})$, $c(\text{Na}^+)$ e $c(\text{K}^+)$ indicam as concentrações dos íons de cálcio, magnésio, sódio e potássio na borracha nitrílica em ppm.

2. Borracha nitrílica, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que possui um índice de íon de acordo com a fórmula geral (I) na faixa de 19 a 28 ppm x mol/g.

3. Borracha nitrílica, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato
10 de que contém unidades repetidas de acrilonitrila, 1,3- butadieno.

4. Borracha nitrílica, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada** pelo fato de que possui unidades repetidas de um alquil éster de um ácido carboxílico α,β -insaturado, especialmente metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, n-butil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, octil (met)acrilato ou lauril
15 (met)acrilato.

5. Processo para a produção de borrachas nitrílicas por polimerização em emulsão de pelo menos uma nitrila α , β - insaturada, e pelo menos um dieno conjugado, com o látex que é inicialmente obtido na polimerização e contém a borracha nitrílica sendo sujeitada a coagulação e a borracha nitrílica coagulada obtida subsequentemente sendo lavada, **caracterizado** pelo fato
20 de que:

(i) o látex obtido na polimerização em emulsão possui um pH de pelo menos 6 antes da coagulação,

(ii) a coagulação do látex é executada utilizando-se um sal de metal alcalino como precipitante,

25 (iii) gelatina é utilizada como co-precipitante para a coagulação do látex,

(iv) a temperatura do látex é ajustada para uma temperatura de não mais do que 50°C antes de contatar o co-precipitante (iii) e a temperatura é, subsequentemente, elevada para 100°C e

(v) a coagulação do látex e/ou o processamento do látex coagulado é executado utilizando água contendo íons de cálcio se a coagulação é executada na ausência de sal de cálcio.

30 6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um alquil tiol que contém de 12-16 átomos de carbono e pelo menos três átomos de carbono terciário, com o enxofre sendo ligado a um destes átomos de carbono terciário, é utilizado como um regulador de peso molecular.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **caracterizado** pelo fato de que

a polimerização em emulsão é executada por lotes ou continuamente em uma cascata de recipientes agitados.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, **caracterizado** pelo fato de que um ou mais inibidores de envelhecimento são adicionados ao látex contendo a
5 borracha nitrílica antes ou durante a coagulação.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, **caracterizado** pelo fato de que cloreto de sódio, cloreto de potássio, sulfato de sódio ou sulfato de potássio é utilizado como precipitante para coagulação do látex.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9, **caracterizado** pelo fato de que de 0,1 a 15% em peso de pelo menos um sal de metal alcalino, baseado em
10 borracha nitrílica, são utilizados para a coagulação do látex.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 10, **caracterizado** pelo fato de que apenas uma quantidade de pelo menos um sal de metal alcalino necessária para completar a coagulação da borracha nitrílica é utilizada para a coagulação do látex.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 11, **caracterizado** pelo fato de que a concentração do sal de metal alcalino é de 0,1 a 35% em peso.
15

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o látex utilizado para a coagulação possui uma concentração de sólidos na faixa de 1% a 40% em peso.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 13, **caracterizado** pelo fato de que o látex é, após a adição de pelo menos um sal de metal alcalino à solução, aquecido a uma temperatura de até 100°C.
20

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 14, **caracterizado** pelo fato de que a lavagem da borracha nitrílica é executada a uma temperatura na faixa de 15 a 90°C.
25

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 15, **caracterizado** pelo fato de que a borracha nitrílica obtida é subsequentemente sujeitada a ou (i) apenas uma reação de metátese ou (ii) a uma reação de metátese e uma subsequente hidrogenação ou (iii) apenas a uma hidrogenação.

17. Utilização de borrachas nitrílicas, conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizada** pelo fato de que é para a produção de misturas vulcanizáveis.
30

18. Mistura vulcanizável, **caracterizada** pelo fato de que contém pelo menos uma borracha nitrílica, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, e pelo menos um reticulador.
35

19. Processo para a produção de uma mistura vulcanizável, conforme definida na reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que é pela mistura de pelo menos uma borracha

nitrílica, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, e pelo menos um reticulador.

20. Processo para a produção de moldados, **caracterizada** pelo fato de que uma mistura vulcanizável, conforme definida na reivindicação 18, é vulcanizada em um processo de moldagem.

5

RESUMO**“BORRACHA NITRÍLICA, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BORRACHAS NITRÍLICAS, UTILIZAÇÃO DE BORRACHAS NITRÍLICAS, MISTURA VULCANIZÁVEL, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA VULCANIZÁVEL, E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE MOLDADOS”**

5

Um método melhorado de processamento e polimerização permite a produção de borrachas nitrílicas especiais que são caracterizadas por um teor específico de cátion que se leva a uma excelente estabilidade de armazenamento e, particularmente, boa taxa de vulcanização e, além disso, resulta em materiais vulcanizados que possuem propriedades vantajosas, especialmente em relação ao contato com a água ou meios contendo água de partes moldadas à base dos ditos materiais vulcanizados.

10