



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2010147029/05, 18.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.11.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
19.11.2009 EP 09176534.7

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2012 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 10.08.2015

(15) Информация о коррекции:  
Версия коррекции №1 (W1 C2)

(48) Коррекция опубликована:  
27.05.2016 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0863173 A2, 09.09.1998. RU 2219197 C2, 20.12.2003. EP 0252264 A2, 13.01.1988. EP 0704459 A1, 03.04.1996. JP 011151717 A, 08.06.1999. JP 009188868 A, 22.07.1997. RU 98100057 A, 27.10.1999. SU 1564674 A1, 15.05.1990.

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ЗОДДЕМАНН Маттиас (DE),  
ДАФФ Дэниэл Гордон (DE),  
КРЮГЕР Ларс (DE),  
ШТАЙН Зигрун (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЛЕНКСЕСС Дойчланд ГмбХ (DE)

(54) ВОДНЫЕ СУСПЕНЗИИ СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, ПОЛНОСТЬЮ ИЛИ ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нитрильным каучукам, к водной суспензии содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука. Водная суспензия содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука включает максимально 1 вес.ч. эмульгатора, в расчете на 100 вес.ч. нитрильного каучука. При этом содержащий карбоксильные группы, полностью или частично

гидрированный нитрильный каучук имеет в суспензии средний диаметр частиц в области от 0,01 до 0,9 мкм, измеренный с помощью динамического светорассеяния, или диаметр частиц  $d_{50}$ , определенный с помощью лазерной дифракции по средневзвешенной интенсивности в области от 0,01 мкм до 0,9 мкм. Изобретение позволяет повысить стабильность водной суспензии нитрильного каучука. 7 н. и 10 з.п. ф-лы, 7 табл., 37 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 559 464** (13) **C9**

(51) Int. Cl.

*C08J* 3/03 (2006.01)

*C08L* 9/02 (2006.01)

*C08L* 13/00 (2006.01)

*C09D* 109/02 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: **2010147029/05, 18.11.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**18.11.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**19.11.2009 EP 09176534.7**

(43) Application published: **27.05.2012 Bull. № 15**

(45) Date of publication: **10.08.2015**

(15) Correction information:  
**Corrected version no1 (W1 C2)**

(48) Corrigendum issued on:  
**27.05.2016 Bull. № 15**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**ZODDEMANN Mattias (DE),  
DAFF Deniel Gordon (DE),  
KRYUGER Lars (DE),  
SHTAJN Zigrun (DE)**

(73) Proprietor(s):

**LENKSESS Dojchland GmbKH (DE)**

(54) **AQUEOUS SUSPENSIONS OF CARBOXYL GROUP-CONTAINING, COMPLETELY OR PARTIALLY HYDROGENATED NITRILE RUBBERS, METHODS FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to nitrile rubbers and to an aqueous suspension of carboxyl group-containing, completely or partially hydrogenated nitrile rubber. The aqueous suspension of carboxyl group-containing, completely or partially hydrogenated nitrile rubber includes at most 1 pts.wt emulsifier per 100 pts.wt nitrile rubber. The carboxyl group-containing, completely or partially hydrogenated nitrile rubber has

in the suspension average particle diameter in the range of 0.01 mcm to 0.9 mcm, measured by dynamic light scattering, or particle diameter  $d_{50}$ , determined by laser diffraction at weight-average intensity in the range of 0.01 mcm to 0.9 mcm.

EFFECT: invention improves stability of the aqueous suspension of nitrile rubber.

17 cl, 7 tbl, 37 ex

Настоящее изобретение относится к области нитрильных каучуков, в частности, водной суспензии содержащих карбоксильные группы, полностью или частично гидрированных нитрильных каучуков, способу их получения и их применению.

5 Под нитрильными каучуками ("NBR") понимаются каучуки, в случае которых речь идет о со- или терполимерах, по меньшей мере, из одного  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила, по меньшей мере, из одного сопряженного диена и при необходимости одного или нескольких других, способных к сополимеризации мономеров. Под гидрированными нитрильными каучуками ("HNBR") понимаются соответствующие нитрильные каучуки, в которых  $C=C$  - двойные связи содержащихся в полимерной цепи диеновых фрагментов  
10 полностью или частично селективно гидрированы.

Как NBR, так и HNBR с давних времен занимают прочное место в области специальных эластомеров. Они обладают отличным профилем свойств в форме высокой маслоустойчивости, хорошей устойчивости к нагреванию и чрезвычайно высокой устойчивости к озону и химическим реагентам, последняя в случае HNBR еще отчетливее  
15 выражена, чем у NBR. Они, кроме того, показывают очень хорошие механические свойства, а также свойства для технического использования. Благодаря этим свойствам они находят широкое использование в различных областях применения и используются, например, для изготовления уплотнителей, шлангов, ремней и амортизационных элементов в автомобильном секторе, кроме того, для статоров, уплотнителей для  
20 буровых скважин и уплотнителей для вентилях в области добычи нефти, а также для многочисленных деталей электроиндустрии, а также для производстве машин и судов. В продаже имеется множество различных типов, которые, в зависимости от области использования, отличаются различными мономерами, молекулярными весами, полидисперсностями, а также механическими и физическими свойствами. Наряду со  
25 стандартными типами, прежде всего, все более возрастает интерес к специальным типам с содержаниями специальных термономеров или особой функционализацией.

В промышленности нитрильные каучуки изготавливаются почти исключительно с помощью так называемой эмульсионной полимеризации, которая проводится в присутствии больших количеств эмульгаторов. После полимеризации полученный NBR-латекс, в случае которого речь идет о суспензии твердых полимерных частиц в воде,  
30 стабилизированной за счет присутствующего эмульгатора, на первой стадии при использовании солей или кислот коагулирует и выделяется NBR-твердое вещество. Поскольку проводимое в дальнейшем гидрирование NBR в HNBR желательно, указанное гидрирование происходит также по известным методам уровня техники, например, при  
35 использовании гомогенных или также гетерогенных катализаторов гидрирования, основанных на родии, рутении или титане или, альтернативно, платине, иридии, палладии, рении, осмии, кобальте или меди, или в виде металла или в форме соединений металла. В промышленном масштабе это гидрирование часто проводится в гомогенной фазе, т.е. в органическом растворителе.

40 Использование HNBR для получения клиновидных ремней, зубчатых ремней и полотен для транспортера известно. Эти предметы состоят из комбинации несущего материала из волокон (например, таких как полиамидная ткань, полиэфирная ткань, стеклянная кордная ткань, кордная ткань из ароматического полиамида и др.) и из нескольких слоев резины. Имеются другие резиновые предметы, которые имеют  
45 аналогичное строение, например мембраны, шланги, сосуды, камеры и покрышки. Во всех случаях важно установить связь между поверхностью несущего материала и резиной таким образом, чтобы она не представляла собой слабое место в объединенной системе. Поэтому на сегодняшний день большинство несущих материалов, используемых

также в изготовлении покрышек, сначала аппретируются с помощью латексов, в которых тем самым увеличивается потребность. В высшей степени важна при этом хорошая адгезия каучука к поверхности несущего материала. В случае подобных латексов речь идет о суспензиях твердых частиц соответствующих каучуков в воде.

- 5 Использование происходит часто в составах связующих средств, которые дополнительно содержат смолы/отвердители и известны в литературе как так называемые "RFL-Dips" (резорцин-формальдегидные латексные пасты для пропитки (см., например, европейскую заявку на патент EP-A-0 381 457).

- 10 Патентная заявка США US-A-4 452 950 описывает способ гидрирования углеродных двойных связей в полимере, который находится в форме латекса. Гидрирование происходит с помощью окислительного средства, восстановительного средства в форме гидразина или гидразингидрата и ингибитора в виде металлических ионов.

- Используемыми являются, например, NBR-латексы, которые получают с помощью водной эмульсионной полимеризации, и предпочтительно использовать их без  
15 предварительной коагуляции и без органического растворителя (часть 3, стр.8-11). Эти латексы являются суспензиями стабилизированных эмульгаторами NBR-частиц в воде. После гидрирования получают, соответственно, HNBR-латекс. Примеры показывают, что достигаемая степень гидрирования лежит максимально при 83%, т.е., по меньшей мере, 18% двойных связей не затрагиваются. Основанием для относительно низких  
20 степеней гидрирования является то, что при более высоких степенях превращения сильно повышается доля геля. Гелевые частицы в латексе ослабляют механические свойства изготовленных из него резиновых изделий. Так как NBR эмульсионная полимеризация проводится в присутствии эмульгаторов, то образующийся HNBR-латекс содержит несомненно также эмульгаторы, что сопряжено с описанными ниже  
25 недостатками. В связи с этим изготовленные подобным образом HNBR-латексы удовлетворяют не всем требованиям.

- Для получения латексов, таким образом, суспензий твердых каучуковых частиц в водной фазе, используются, кроме того, способы сдвига. При этом органический раствор полимера в качестве жидкой органической фазы вступает в контакт с водной фазой с  
30 использованием высокой мощности сдвига. При этом добавляются эмульгаторы или - смешанные с другими вспомогательными веществами, или в одну водную фазу или в обе фазы, для того чтобы улучшить эмульгирующее действие. Таким путем получают эмульсии, из которых растворитель удаляется с помощью отгонки легких фракций, разрежения или других дистилляционных способов, за счет чего сначала образуются  
35 относительно низко концентрированные суспензии (частично называемые в литературе также как «тонкий латекс»). Они доводятся до желаемой конечной концентрации, например, за счет последующей дистилляции, центрифугирования или отстаивания. Но подобные способы эмульгирования связаны с высокими мощностями сдвига, для того чтобы вообще получить тонкие, стабильные эмульсии (и после концентрирования  
40 соответствующие суспензии), и промышленное аппаратное проведение очень дорого и требует больших энергетических затрат. Кроме того, требуются большие количества эмульгаторов. Это является недостатком, так как последние в виде водорастворимых составных частей оказываются в резиновых компаундах, но вулканизированы не вместе, так что это может оказывать отрицательное влияние на механические свойства твердых  
45 резиновых деталей. Кроме того, они приводят к нежелательным, прилипающим загрязнениям в формах, которые используются для изготовления резиновых деталей. В особой степени недостатком является, кроме того, то, что остатки эмульгаторов могут отрицательно влиять на адгезию HNBR на материалах носителей и, в частности,

усиливающих волокнах, за счет их поверхностно-активных свойств.

Европейская заявка на патент EP-A-0 240 697 описывает аналогичное получение высоко насыщенного латекса нитрильного каучука. В качестве высоко насыщенных нитрильных каучуков используются сополимеры с повторяющимися звеньями  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила и сопряженного диена, а также соответствующие терполимеры с дополнительными повторяющимися звеньями одного или нескольких способных к сополимеризации термономеров. Раствор высоко насыщенного нитрильного каучука, который имеет йодное число не более 120, в инертном растворителе, который не смешивается с водой, добавляется к содержащей эмульгатор воде. За счет механического эмульгирования, т.е. с помощью питания энергией, образуется эмульсия масло-в-воде, в случае которой речь идет тем самым об эмульсии жидкость-жидкость. Из нее затем удаляется растворитель с помощью обычных методов дистилляции [отгонка с паром, также обозначаемый как «steam stripping» («паровой отгонка»)] и оставшаяся водная фаза концентрируется далее. После этого молекулы каучука за счет молекул эмульгатора находятся стабилизированными в воде, речь идет о твердо-жидкостной системе. Наряду с количеством эмульгатора, которое адсорбируется на поверхности частиц каучука и необходимо для стабилизации частиц каучука, водная фаза может содержать при этом еще избыточный эмульгатор. Затем из латекса с помощью центрифугирования удаляется вода, в которой такой избыточный эмульгатор находится в одинаковой концентрации, как в воде, которая остается в латексе. С помощью центрифугирования удаляется поэтому только та часть эмульгатора, которая не адсорбируется на поверхности каучука и не является необходимой, для того чтобы стабилизировать частицы каучука в воде. Максимальное количество эмульгатора, которое вообще может быть удалено за счет центрифугирования, тем самым ограничено. Если бы, сверх этого, попытались извлечь из латекса еще эмульгаторы с помощью центрифугирования или с помощью других методов, то это привело бы к коагуляции каучука и тем самым к частицам со средними диаметрами, которые были бы намного больше чем 1 микромметр. Этим классическим путем европейской заявки EP-A-0 240 697 для получения латекса невозможно получить мелко измельченные частицы каучука, которые имеют только очень небольшое содержание эмульгатора, но, несмотря на это, образуют стабильные суспензии. Европейская заявка EP-A-0 240 697 приводит в описании, что с целью получения стабильного латекса требуется использование от 1 до 20 вес. частей эмульгатора, в расчете на 100 вес. частей HNBR, а также установление значения pH 8-13. В примере 2 концентрация эмульгатора составляет, в расчете на каучук, 5%. В случае раствора насыщенного нитрильного каучука, используемого для получения латекса, речь может идти как о растворе, полученном в конце гидрирования и далее оптимально разбавленном, но и о растворе, который получается за счет растворения твердого, уже выделенного HNBR в растворителе. Примеры европейской заявки EP-A-0 240 697 иллюстрируют использование смеси растворителей из толуола и дихлорэтана или из циклогексана и метилэтилкетона. В описании принципиально называются в качестве растворителя ароматические растворители, такие как бензол, толуол и ксилол, галогенированные углеводороды, такие как дихлорэтан и хлороформ, или кетоны, такие как метилэтилкетон и ацетон, а также тетрагидрофуран (ТГФ). После собственных исследований для способа, описанного в европейской заявке EP-A-0 240 697, не могут быть использованы ни ацетон, ни ТГФ, так как оба растворителя растворимы в любом соотношении в воде, поэтому никакие эмульсии не могут образовываться и общий принцип способа европейской заявки EP-A-0 240 697 не применим.

В качестве эмульгаторов используются анионные эмульгаторы, при необходимости

в комбинации с неионогенными эмульгаторами. Размер (т.е. диаметр) суспендированных и стабилизированных за счет соответствующего количества эмульгатора частиц каучука в латексе определяется используемыми условиями эмульгирования, т.е. количеством воды и эмульгатора, а также величиной ввода энергии (например, в форме скорости перемешивания) и указывается значение от 0,05 до 5 мкм. Существенно, что речь идет при этом о полимерных частицах в суспензии, стабилизированных за счет эмульгатора. HNBR не содержит или содержит только небольшую долю геля. В примерах описываются стабилизированные эмульгатором латексы с долей твердого вещества (каучука) примерно 45%, значением pH в области от 9 до 9,5 и средним диаметром частиц, определенным на электронном микроскопе, от 0,32 до 0,61 мкм.

Другим недостатком этого способа является то, что в случае механических способов эмульгирования распределение частиц по размеру неизбежно широко. Кроме того, обмен веществ из частиц на поверхности раздела фаз тормозится за счет эмульгатора, что затрудняет удаление растворителя, еще содержащегося в частицах, за счет обычного упаривания/отгонки. С учетом содержания эмульгатора следует считаться с образованием пены при концентрировании, что дополнительно затрудняет практический процесс удаления растворителя, в частности для промышленного процесса. Стадия центрифугирования также проблематична.

15 минут при 3000 оборотах в минуту, указанные в европейской заявке EP-A-0 240 697, которые требуются для удаления избыточного эмульгатора, а также для концентрирования латекса, для производства в промышленном масштабе представляют существенное препятствие. Исходя из того, что концентрированно латекса удастся с помощью центрифуги, несомненно, следует также ограниченная стабильность при хранении по отношению к седиментации. Как уже описано, удаление эмульгатора удастся не полностью. Но остатки эмульгаторов являются, как уже представлено, отрицательной стороной.

В европейской заявке на патент EP-A-0 704 459, описывается принципиально тот же способ, что и в европейской заявке EP-A-0 240 697, для получения водного, стабилизированного эмульгаторами HNBR-латекса, который обозначается там как «фазовое обращение эмульсии» [phase reversal of emulsion]. Согласно европейской заявке на патент EP-A-0 285 094, получение HNBR-со-или терполимерного латекса происходит таким образом, что смешивают органический раствор HNBR с содержащей эмульгатор водной фазой, тем самым получают эмульсию жидкость-жидкость «масло-в-воде», и затем растворитель удаляют, в результате чего получается содержащая эмульгатор HNBR-суспензия в воде. Для того, чтобы получить стабильную суспензию, эмульгирование должно быть проведено с высоким вводом энергии с помощью сильного перемешивания. Дальнейшая обработка протекает идентично европейской заявке EP-A-0 240 697. Получаются латексы с концентрацией твердого вещества примерно 45 вес.% и значением pH от 9 до 9,5. Ни европейская заявка EP-A-0 704 459, ни европейская заявка EP-A-0 285 094 не дают информацию или указание, как могут быть получены тонкодисперсные HNBR латексы, которые без использования больших количеств эмульгатора обладают достаточной стабильностью и не агломерируют.

Из европейской заявки на патент EP-A-0 252 264 известно получение HNBR латекса с целью покрытия несущих материалов. При этом HNBR полимер сначала растворяется в органическом растворителе или смеси растворителей, которая имеет либо незначительную растворимость в воде и образует с водой азеотроп с более чем 50%-ной долей растворителя или имеет точку кипения ниже 95°C. В качестве органического растворителя называются 3-хлортолуол, диизобутилкетон, метилизобутилкетон и метил-

изопропилкетон. Полученная в результате органическая фаза эмульгируется по известной технологии с использованием анионных, катионных или неионогенных эмульгаторов или метил целлюлозы в воде. Затем происходит удаление органического растворителя с помощью известных методов, таких как дистилляция. Таким путем  
 5 получают, например, латексы с содержанием твердого вещества до 19% и средним размером частиц 480 мкм (пример 2). Подобный размер частиц слишком велик, для того чтобы пока называться «латексом» в узком смысле. В качестве компонента для погружения с целью нанесения покрытия на несущие материалы латекс в рабочей практике поэтому не пригоден. Этот способ из-за содержания эмульгатора также имеет  
 10 одинаковые проблемы, как и способ европейской заявки EP-A-0 240 697.

Из Европейской заявки на патент EP-A-0863173 известен способ получения стабильных, тонкодисперсных полимерных суспензий, стабилизированных эмульгаторами, с размерами полимерных частиц от 0,1 до 50,0 мкм, особенно предпочтительно от 0,1 до 2 мкм ( $d_{50}$ , определенный с помощью ультрацентрифуги  
 15 согласно J. Coll. Polym. Sci, 267 (1989), 1113). При этом сначала эмульсия вода-в-масле за счет действия сдвига оборачивается в эмульсию масло-в-воде (инверсия фаз). Используемая эмульсия вода-в-масле состоит из органической фазы органического растворителя, не смешиваемого с водой, в котором растворен полимер, и водной фазы. С целью успешного проведения этого процесса существенно, чтобы органическая фаза  
 20 имела специальную вязкость в области от 1,0 до 20000 мПа·с (измеренную при 25°C), которая создает поверхностное натяжение на границе между органической и водной фазой от 0,01 до 30 мН/м, размер частиц воды, эмульгированной в органической фазе, составляет от 0,2 до 50 мкм и отношение объемов органической к водной фазе лежит в области от 80: 20 до 20: 80. Кроме того, сдвиг должен быть проведен со специальной  
 25 мощностью сдвига от  $1 \times 10^3$  до  $1 \times 10^8$  ватт на  $\text{см}^3$ . Для такого способа сдвига вычисляются в качестве используемых самые различные полимеры, среди прочего, также при необходимости гидри-рованный нитрильный каучук. Также для указанного способа инверсии фаз описывается как требуемое использование эмульгаторов, в  
 30 примерах используются 4,7 вес. части на 100 вес. частей полимера. Удаление органического растворителя происходит обычным способом, например, с помощью дистилляции, разрежения, обратного осмоса, циклонным дегазированием или распылением через сопла. Содержание европейской заявки EP-A-0 863 173 относится к бутилкаучукам и галогенированным бутил каучука м. В данном случае с помощью  
 35 специального способа сдвига могут быть генерированы латексы с размерами частиц каучука в среднем от 0,28 до 1,9 мкм.

Вышеназванные документы уровня техники имеют общий недостаток, состоящий в том, что полученные латексы содержат большие количества эмульгатора. Эти эмульгаторы находятся там или реже из эмульсионной полимеризации NBR, или должны  
 40 быть добавлены отдельно при получении латекса с целью стабилизации эмульсии масло-в-воде, которая проходит как промежуточная ступень при получении латекса. Без эмульгатора не получается стабильной эмульсии масло-в-воде, т.е. становится необходимым эмульгатор, для того чтобы достигнуть стабильности жидкой «масло»-фазы (каучук в растворителе). К этому моменту времени каучук не находится еще в  
 45 форме твердого вещества. Без эмульгатора образующиеся капли тотчас снова коалесцируют и невозможно достигнуть тонкодисперсной суспензии после процесса испарения. Недостатки присутствия эмульгатора уже описаны подробно.

Исходя из уровня техники, задача настоящего изобретения тем самым состоит в том, чтобы предоставить в распоряжение особенно тонкодисперсные и, несмотря на это,

стабильные водные суспензии, полностью или частично гидрированных нитрильных каучуков с высокой концентрацией твердого вещества, содержание эмульгатора которых, по возможности, должно быть незначительно. Доля двойных связей должна быть установлена, кроме того, в широкой области, прежде всего, должно быть

5 достижимо содержание менее чем 5%. Тонкодисперсная суспензия должна, по возможности, не содержать геля. Кроме того, задача состоит в том, чтобы создать возможность получения таких суспензий простым и в отношении аппаратуры недорогим способом.

Поразительным образом было найдено, что стабильные, тонкодисперсные водные суспензии могут быть получены, когда специальные, функционализированные карбоксильными группами, полностью или частично гидрированные нитрильные каучуки высаживают из органического раствора при добавлении водной фазы с рН, по меньшей мере, 6. Для этого, в противоположность уровню техники, не требуется добавление эмульгатора. Эти суспензии отличаются тем самым очень небольшим

15 содержанием эмульгатора или даже не содержат его.

Объектом изобретения тем самым является водная суспензия содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука, которая отличается содержанием эмульгатора, максимально 1 вес. часть, в расчете на 100 вес. частей содержащего карбоксильные группы, полностью или частично

20 гидрированного нитрильного каучука, при этом содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук имеет в суспензии средний размер частиц в области от 0,01 до 0,9 микрон, измеренный с помощью динамического светорассеяния.

Динамическое светорассеяние обозначается также как фотонная корреляционная спектроскопия. Предпочтительно средний размер (диаметр) содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука в заявляемой суспензии (измеренный с помощью динамического светорассеяния) лежит в области от 0,05 до 0,8 микрон и особенно предпочтительно в области от 0,08 до 0,5 микрон.

25

В виде альтернативы динамическому светорассеянию может быть использован также метод лазерной дифракции, для того чтобы определить диаметр частиц содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука, находящегося в суспензии. Диаметр частиц определяется при этом как так называемое значение  $d_x$  (с  $x$  максимально 100). Оценка происходит при этом методом средне

35 взвешенной интенсивности. Диаметр частиц в  $y$  микрон, определенный с помощью лазерного рассеяния, указанный для значения  $d_x$ , означает, что  $x$  % частиц имеют диаметр  $y$  микрон или меньше. В рамках указанного определения настоящее изобретение включает интервал размеров частиц от суспензий, которые имеют диаметр частиц  $d_{50}$  0,01 микрон (таким образом, 50% частиц имеют диаметр максимально

40 0,01 микрон), до суспензий, которые имеют диаметр частиц  $d_{50}$  0,9 микрон (таким образом, 50% частиц имеют диаметр максимально 0,9 микрон).

Заявляемая суспензия относительно содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука обычно имеет концентрацию

45 твердого вещества от 5 до 65 вес.%, предпочтительно от 20 до 60 вес.%, особенно предпочтительно от 25 до 55 вес.% и в частности от 25 до 51 вес.%. Она (суспензия), кроме того, не содержит составных частей геля.

Значение рН заявляемых суспензий обычно больше 4, предпочтительно больше бив



высшей степени предпочтительно больше 8. Кроме того, значение рН заявляемых суспензий меньше 14, предпочтительно меньше 13 и особенно предпочтительно меньше 12. Тем самым значение рН суспензий обычно лежит в области от 4 до 14, предпочтительно от 6 до 12, особенно предпочтительно от 8 до 12.

- 5 Суспензии, которые могут быть названы также «латексами», предпочтительно имеют максимально 0,5 вес. частей и особенно предпочтительно менее чем 0,09 вес. частей эмульгатора, в расчете на 100 вес. частей содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука. Они отличаются тем
- 10 отсутствием эмульгатора. Поскольку эмульгатор еще содержится в суспензии до вышеуказанного граничного значения 1 вес. часть, происходит он, например, из получения содержащего карбоксильные группы, самого нитрильного каучука, которое обычно проводится в виде эмульсионной полимеризации, при этом эмульгатор в известных количествах, в зависимости от способа обработки/очистки, также проходит
- 15 вместе следующую ступень, т.е. гидрирование, и оказывается в продукте. Заявляемый способ отличается от описанного способа уровня техники все-таки тем, что при получении очень тонкодисперсной, стабильной суспензии с помощью заявляемого способа не должно добавляться эмульгатора при осаждении:

- осаждение содержащего карбоксильные группы, полностью или частично
- 20 гидрированного каучука также без добавления эмульгатора приводит к желаемым стабильным суспензиям. Чрезвычайно высокая стабильность проявляется в том, что суспензии с высоким содержанием твердого вещества через несколько месяцев являются стабильными в отношении расслоения и агломерации. Эта стабильность к расслоению может быть определена, например, с помощью обратного светорассеяния заявляемых
- 25 суспензий ("Backscattering") с помощью прибора TURBISCAN ma 2000 фирмы Formulation SA: при этом на продольной оси времени оказывается только рассматриваемый как пренебрежимо малый, одноступенчатый обратный ход доли отраженного света. С помощью фотонной корреляционной спектроскопии следует определить, кроме того, стабильность к агломерации: в этом случае оказывается, что средний диаметр частиц
- 30 также при более длительном хранении суспензий не изменяется.

Объектом изобретения является способ получения водной суспензии содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука, отличающийся тем, что

- 1) содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный
- 35 нитрильный каучук сначала растворяется в органическом растворителе с образованием органической фазы,

- 2) затем органическая фаза приводится в контакт с водной фазой, которая имеет значение рН, по меньшей мере, 6, при этом вода, полностью или частично, растворяется в органическом растворителе, содержащий карбоксильные группы, полностью или
- 40 частично гидрированный нитрильный каучук выпадает и тем самым образуется суспензия, и

- 3) органический растворитель, полностью или частично, удаляется.

- В заявляемом способе используются один или несколько органических растворителей. Важно, чтобы вода, которая используется в стадии 2), при выбранных условиях
- 45 осаждения в виде температуры и давления полностью или частично растворялась в органическом растворителе. Оправдывает себя использование органического растворителя, при котором, по меньшей мере, 10 вес.% воды, в расчете на общее используемое количество растворителя, в условиях осаждения растворяется в

растворителе. Предпочтительно используются один или несколько органических растворителей, которые при выбранных условиях осаждения (температура и давление) полностью смешиваются с водой в любом соотношении. В качестве органических растворителей могут быть использованы, например, ацетон, метилэтилкетон, муравьиная

5 кислота, уксусная кислота, тетрагидрофуран, диоксан или смеси из двух или более указанных растворителей. Предпочтительными являются ацетон и тетрагидрофуран.

На стадии 1) заявляемого способа содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук растворяется в органическом растворителе с образованием «органической фазы». При этом речь идет обычно о

10 полном растворении. Концентрация содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука в органической фазе (т.е. сумма из растворителя и нитрильного каучука) лежит обычно от 0,1 вес.% до 30 вес.%, предпочтительно от 1 вес.% до 20 вес.% и особенно предпочтительно от 2 до 18 вес.%.

Получение органической фазы происходит таким образом, что содержащий

15 карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук прямо растворяется в общем предусмотренном количестве органического растворителя, или сначала растворяется в меньшем количестве, т.е. в более высокой концентрации, и затем за счет добавления следующего количества растворителя разбавляется. Растворение происходит при температуре в области от 0°C до 200°C, предпочтительно

20 в области от 10°C до температуры кипения используемого растворителя при нормальном давлении.

Образующаяся в результате органическая фаза при необходимости содержит небольшие количества воды и основных веществ. Они могут происходить, например, из полимеризации и обработки содержащего карбоксильные группы нитрильного

25 каучука и также через гидрирование, где были получены и остались в смеси. Кроме того, эти небольшие количества воды и основных веществ могут быть внесены также в органическую фазу через используемый растворитель, это происходит, в частности, тогда, когда растворитель возвращается в цикл. Бывает, что содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук в случае

30 присутствия небольших количеств воды и основных веществ, несмотря на это, еще растворим в органическом растворителе. Остаточное количество воды в растворителе, который используется для растворения каучука, предпочтительно меньше чем 7 вес.% и особенно предпочтительно меньше чем 2 вес.%. Если растворитель образует с водой азеотроп и содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный

35 нитрильный каучук растворим в азеотропе, то для облегчения последующей обработки растворителя предпочтительно используется органическая фаза в форме азеотропной смеси из растворителя и воды или смесь растворителя и воды, точка кипения которой только немного на ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) отличается от точки кипения азеотропной смеси. Если в качестве растворителя используется ТГФ, то в азеотропе ТГФ/вода находится 6 вес.%

40 или менее воды, в зависимости от давления, при котором была проведена дистилляция. Если используется свежий растворитель, то, как правило, не содержит он основных веществ. Если из предшествующего проведения заявляемого способа используется растворитель, повторно возвращенный в процесс, то остаточное содержание основания, которое не было отделено на стадии разделения, может еще находиться с концентрацией

45 предпочтительно меньше чем 0,1 моль/л, и особенно предпочтительно меньше чем 0,01 моль/л. В предпочтительном исполнении способа возможно также добавлять весь основной компонент полимерного раствора и осаждать нейтральной водой.

На стадии 2) органическая фаза, которая содержит содержащий карбоксильные

группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук в растворенной форме, приводится в контакт с водной фазой, которая имеет значение pH, по меньшей мере, 6, при этом вода полностью или частично растворяется в растворителе, содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук выпадает и образуется суспензия.

Температура органической фазы перед добавкой водной фазы обычно больше чем 0°C и меньше, чем температура кипения органического растворителя при давлении, при котором происходит осаждение. Предпочтительно лежит она в области от 10°C до 50°C. Осаждение в принципе может быть проведено при любом давлении, предпочтительно работают при нормальном давлении.

В другом предпочтительном варианте водная фаза может быть смешана также с фазой водяного пара. При этих условиях испаряется часть растворителя непосредственно при осаждении с конденсацией воды, за счет чего последующая обработка упрощается. Предпочтительно осаждение тогда проводится в сопле.

Для проведения заявляемого процесса важно, чтобы водная фаза, используемая для осаждения, имела значение pH, по меньшей мере, 6, предпочтительно значение pH в области от 7 до 14 и особенно предпочтительно в области от 9 до 13.

Обычно значение pH водной фазы устанавливается за счет добавления одного или нескольких основных соединений, предпочтительно гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната лития, фосфата натрия, фосфата калия, фосфата лития, аммиака, первичных, вторичных или третичных, алифатических или ароматических аминов, особенно предпочтительно первичных алифатических аминов с углеводородными остатками с 1-20 атомами углерода, в частности метиламина или этиламина, вторичных алифатических аминов с углеводородными остатками с 1-20 атомами углерода с одинаковыми или различными длинами боковой цепи, в частности диметиламина, диэтиламина, дипропиламина, дибутиламина, метилэтиламина, метилпропиламина, этилпропиламина или диизопропиламина, а также третичных алифатических аминов с углеводородными остатками с 1-20 атомами углерода с одинаковыми или различными длинами боковой цепи, в частности, трипропиламина, триэтиламина, триметиламина, диметилэтиламина или метилэтилпропиламина или их производных.

Кроме того, возможно также смешивать основное вещество (основные вещества) с неорганическими моно-, ди- или тривалентными солями, например такими, как хлорид натрия, хлорид кальция или хлорид алюминия, в концентрации ниже критической концентрации коагуляции латекса. Предпочтительно концентрация подобных солей в водной фазе ниже чем 0,1 моль/л. Также могут быть добавлены неорганические кислоты, предпочтительно соляная кислота, серная кислота, фосфорная кислота или азотная кислота, или органические кислоты, предпочтительно муравьиная кислота, уксусная кислота или пропионовая кислота, а также их соли, для того чтобы достигнуть желаемого значения pH.

Специалистам известны правила кислотно-основного равновесия, которые необходимы, чтобы установить значение pH в предварительно заданной области. При предпочтительном использовании аминов имеет смысл в водной фазе использовать основание с концентрацией от 0,0001 моль/л до 5,6 моль/л, предпочтительно от 0,001 до 1,2 моль/л и особенно предпочтительно от 0,01 до 0,5 моль/л.

В качестве воды может быть использована вода обычного употребляемого качества или вода с незначительными содержаниями ионов; предпочтительно используется вода с низким содержанием ионов, особенно предпочтительно полностью обессоленная

вода.

В альтернативной форме исполнения в случае заявляемого способа можно действовать также таким образом, что используемая водная фаза, с которой на стадии 2) приводится в контакт органическая фаза, не имеет основного значения pH, указанного выше, а имеет, скорее, значение pH минимально 3, предпочтительно от 4 до 8, особенно предпочтительно от 5 до 8, поскольку в органической фазе находится такое количество основания, что при приведении в контакт органической и водной фазы в стадии 2) значение pH устанавливается в области, по меньшей мере, 6, предпочтительно от 7 до 14 и особенно предпочтительно от 9 до 13. Количества основания в органической фазе могут происходить, как описано выше, из полимеризации и обработки содержащего карбоксильные группы нитрильного каучука или из использования возвращенного в производственный цикл растворителя. При этой альтернативной форме исполнения в таком случае не требуется к водной фазе добавлять отдельно основание.

Растворение содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука может происходить в обычных сосудах или реакторах. Предпочтительными вариантами являются перемешиваемые сосуды, оборудованные обычными и известными органами перемешивания, например такими, как спирально-лопастные мешалки, пропеллерные мешалки, балочные мешалки (с крестовой головкой), лопастные мешалки, мешалки с решетчатой (сетчатой) структурой или импеллерные (всасывающие) мешалки. Перемешиваемые сосуды могут быть оборудованы ограничителями потока.

Затем указанная органическая фаза приводится в контакт с водной фазой и осаждается содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук и образуется заявляемая суспензия.

При осаждении нитрильный каучук выпадает из органической фазы за счет добавки осаждающего средства, в данном случае воды с заданным значением pH, в виде полностью или частично нерастворимого твердого вещества. Это может происходить с технологической точки зрения в различных вариантах. Предпочтительным вариантом осаждения является возможность подавать водную фазу самотеком в перемешиваемый сосуд, который содержит содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук. Предпочтительно подача проводится через откидной впускной штуцер, по возможности, в короткое время меньше 100 секунд, особенно предпочтительно менее 30 секунд. Перемешиваемый сосуд снабжен обычными и известными специалистами органами перемешивания. Предпочтительными являются многошаговые мешалки, например такие, как многошаговые спирально-лопастные мешалки или многошаговые MIG-мешалки. Подача мощности в перемешиваемый сосуд, составляет предпочтительно между 3 и 0,001 Вт/л, особенно предпочтительно между 0,3 и 0,01 Вт/л. Наряду с перемешиваемым органом, сосуды с перемешиванием оборудованы обычно ограничителями потока. Время, необходимое для осаждения, складывается из суммы времени подачи и времени смешивания. Время смешивания для технологически работающего сосуда с перемешиванием, как известно, в типичном случае является небольшим и находится в области от 100 секунд или ниже. Отнесенный к объему, удельный расход вводимой энергии рассчитывается из времени, необходимого для осаждения, умноженного на вводимую мощность. Энергетические затраты для осаждения таким образом, как может быть рассчитано выше из численных данных, предпочтительно меньше чем  $6 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> и особенно предпочтительно меньше чем  $3,3 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>.

Другой предпочтительный вариант осаждения - это приводить в контакт

органическую фазу с водной фазой непрерывно. Особенно предпочтительно при этом использование смешивающего сопла, другой предпочтительный вариант работает со статическим смесителем. В другом предпочтительном варианте смешивающее сопло и статический смеситель установлены друг за другом. Смешивающие сопла и статические смесители известны и могут быть приняты, соответственно, как известный уровень техники. Падение давления в смешивающих соплах и статических смесителях предпочтительно меньше чем 10 бар, особенно предпочтительно меньше чем 1 бар, и в высшей степени предпочтительно меньше чем 100 мбар. Отнесенный к объему удельный расход энергии, как известно, может рассчитываться прямо из падения

10 давления и составляет тем самым предпочтительно меньше чем  $10^6$  Дж/м<sup>3</sup>, особенно предпочтительно меньше чем  $10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, и в высшей степени предпочтительно меньше чем  $10^4$  Дж/м<sup>3</sup>. Кроме того, находят применение также другие смешивающие аппараты, известные из уровня техники. Это могут быть, например, непрерывно работающий котел с перемешиванием или системы ротор-статор. При непрерывно работающих котлах с перемешиванием для осаждения дозирование обеих компонент может происходить, например, непрерывно или переменным способом (пульсирующим способом).

Принципиально следует предпочесть технологические способы с низкими энергетическими расходами, так как они экономят энергию и требуют менее затратной и дорогой аппаратуры.

Массовое отношение органического раствора, включающего содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук, к водной фазе лежит обычно от 50:1 до 1:1, предпочтительно от 30:1 до 3:1, и особенно

25 предпочтительно от 15:1 до 4:1.

При осаждении на стадии 2) в отдельных случаях возможно, что, в зависимости от условий осаждения, небольшая часть содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука осаждается в форме более грубых частиц с диаметрами больше чем 5 микрометров. Но эта доля крупнозернистых частиц

30 составляет обычно максимально 2%, в расчете на общее количество осажденных частиц, часто также отчетливо ниже этого. Рекомендуются эту крупнозернистую долю удалять за счет отделения, декантации или фильтрации. Она (доля) может быть снова растворена и возвращена на осаждение на стадию 1).

На следующей стадии органический растворитель удаляется, полностью или частично, из суспензии, полученной на стадии 2). Бывает, что тонкая заявляемая суспензия, полученная после стадии 3), содержит еще максимально 0,5 вес.%, предпочтительно

35 максимально 0,1 вес.% растворителя, в расчете на всю суспензию.

Оптимально с целью установления желаемой концентрации или одновременно, или вслед за удалением растворителя на следующей стадии может быть удалена полностью

40 или частично известная часть воды, а также основное(ые) вещество(а).

В заключение на стадии 3) каучук находится в виде тонкой суспензии со средним диаметром частиц, определенным с помощью динамического светорассеяния, в области от 0,05 до 0,9 микрометров. Поскольку предварительно крупнозернистые составные части отделяются, то определение среднего диаметра частиц производится лишь после

45 того, как эти крупнозернистые составные части отделены. Оказывается целесообразным отделять крупнозернистые частицы с диаметром, по меньшей мере, 5 микрометров.

Удаление растворителя, а также оптимальное последующее концентрирование может проводиться, например, за счет того, что полученная с помощью осаждения суспензия

упаривается. Предпочтительно для этого суспензия подвергается воздействию повышенных температур и/или пониженного давления. Температура лежит предпочтительно в области от 30 до 100°C, давление предпочтительно в области от 20 до 1000 мбар (абсолютное). Упаривание происходит в известных устройствах, например в таких, как перемешиваемый сосуд, тонкопленочный испаритель, циркуляционный испаритель или дистилляционная колонна. Предпочтительным является перемешиваемый сосуд. Смотри по обстоятельствам, сцепление суспензии с данной поверхностью устройства и подводящих труб может быть минимизировано за счет подходящего покрытия с низкой поверхностной энергией, например фторполимеров, таких как PTFE (политетрафторэтилен) или PVDF (поливинилиденфторид).

В предпочтительном методе концентрирования за счет упаривания в перемешиваемом сосуде имеются различные варианты, которые в дальнейшем обозначаются как "Batch" (периодический способ), "Fed Batch" (периодический способ с подпиткой) и "Konti" (непрерывный способ).

В варианте "Batch" суспензия в начале упаривания находится в перемешиваемом сосуде и при пошаговом или непрерывном снижении давления и/или при пошаговом или непрерывном повышении температуры упаривается до желаемой концентрации воды и остаточного растворителя. Если осаждение было проведено в перемешиваемом сосуде, то упаривание может проводиться выгодным образом в том же сосуде с перемешиванием. Так как в этом варианте количество суспензии по отношению к исходным веществам очень мало, то может быть благоприятным прервать упаривание, если 50-90% общего объема в перемешиваемом сосуде испарилось, и упаривание продолжать в другом сосуде с перемешиванием. При необходимости может иметь смысл собрать суспензии из различных исходных смесей (партий) и продолжить упаривание в подобном или другом перемешиваемом сосуде.

В варианте "Fed Batch" (периодический способ с подпиткой) перемешиваемый сосуд сначала заполняется суспензией из осаждения и начинается упаривание. По мере того, как за счет испарения растворитель и вода отводятся, подводится свежая суспензия из осаждения, так что состояние наполнения в перемешиваемом сосуде остается приблизительно одинаковым. К концу подача свежей суспензии из осаждения заканчивается и начинается (проводится) упаривание остатка. Подвод суспензии в сосуд с перемешиванием может происходить при этом или из непрерывного осаждения или, например, из осаждения частями (партиями).

В вариантах "Batch" или "Konti" в предпочтительном исполнении поток содержимого сосуда отбирается из сосуда, нагревается через теплообменник и снова подводится в сосуд, для того чтобы достигнуть улучшенной подачи тепла и тем самым укороченного времени упаривания.

В другой предпочтительной форме исполнения вариантов "Batch" или "Konti" поток содержимого сосуда также отбирается из сосуда, затем к этому потоку через двухфазно работающий теплообменник, например такой, как тонкопленочный испаритель, многофазно работающая спиральная трубка, многофазно работающий теплообменник с системой труб или тонкослойный испаритель, подводится энергия в форме теплоты или для случая тонкослойного испарителя в форме теплоты и механической энергии и при этом часть растворителя в газообразной форме отводится за счет испарения.

В варианте "Konti" в сосуд с перемешиванием подводится в основном непрерывный поток суспензии. "В основном непрерывный" означает, что поток также может быть прерван на известное время. За счет испарения растворитель и вода постоянно удаляются. Выпускной поток отбирается из сосуда с перемешиванием, так что состояние

наполнения сосуда после окончания возможных процессов наполнения больше не меняется. В зависимости от давления и температуры, выпаренная таким образом суспензия содержит еще известные количества растворителя, так что в конце этого предпочтительно упаривание в "Fed" или "Fed Batch" -способе.

5 Из соображений стабильности суспензии зарекомендовал себя процесс испарения, при котором суспензия всего процесса поддерживается при значении рН в области от 6 до 13, особенно предпочтительно от 8 до 13. В зависимости от используемого основания, может быть рекомендовано перед, во время и/или после упаривания добавлять к суспензии основания или кислоты, для того чтобы поддерживать значение  
10 рН. В качестве оснований могут найти применение, например те же амины, как они уже были упомянуты для составов водной фазы, предпочтительно гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат лития, фосфат натрия, фосфат калия и фосфат лития. В качестве кислот рассматриваются, например, соляная кислота, уксусная кислота, муравьиная кислота, серная кислота или  
15 фосфорная кислота. Предпочтительной является соляная кислота. В другом предпочтительном методе концентрирования к суспензии добавляется полимерное связующее средство, например альгинат, и затем производится отделение за счет центрифугирования или осаждение за счет гравитационного поля (отделение осадка) и последующее повторное диспергирование в виде концентрата.

20 Следующий предпочтительный метод концентрирования включает экстракцию с помощью добавки к суспензии после осаждения экстрагирующего средства. Это экстрагирующее средство должно предпочтительно выполнять условия (i) не смешиваться с водой, (ii) растворяться в растворителе и (iii) не быть растворителем для каучука, (iv) иметь достаточное различие в плотности по отношению к воде, а также  
25 особенно предпочтительно выполнять другие условия (v) иметь более высокое давление пара, чем растворитель, и (vi) по возможности, не образовывать азеотропа с растворителем. Предпочтительными экстрагирующим средствами являются линейные, циклические или разветвленные алканы, по меньшей мере, с 6 атомами углерода и предпочтительно, по меньшей мере, с 10 атомами углерода. Особенно предпочтительным  
30 является гексадекан. Контакт между осажденными полимерными частицами и экстрагирующим средством происходит предпочтительно в известных органах смешивания, например, в сосуде с перемешиванием. Тем самым большая часть растворителя переходит в фазу экстрагирующего средства, и суспензия содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука  
35 остается в остаточной водной фазе. Разделение фаз происходит затем в известных аппаратах, например таких, как сосуды для отделения, которые могут быть оборудованы насадками для лучшего отделения капель, или центрифугах.

Концентрирование заявляемой суспензии проводится до желаемой концентрации твердого вещества. Концентрация твердого вещества заявляемой суспензии составляет  
40 обычно от 10 до 65 вес.%, предпочтительно от 20 до 60 вес.%, особенно предпочтительно от 25 до 55 вес.% и в частности от 25 до 51 вес.%.

После концентрирования за счет упаривания и/или экстракции получают, наряду с заявляемой суспензией, отделенный из процесса осаждения растворитель, при  
необходимости, другой растворитель из возможно используемого процесса экстракции,  
45 отделенную воду, а также при необходимости летучие основания. Для того чтобы повысить экономичность заявляемого способа, целесообразно отделять указанные вещества друг от друга и направлять в циркуляцию. Предпочтительно отделение происходит в одной или нескольких дистилляционных колоннах, которые могут

работать в периодическом способе или непрерывно. Такие дистилляционные колонны известны и могут быть использованы из известного уровня техники. Растворитель из осадения на стадии 2), а также растворитель, используемый при необходимости для экстракции, вновь подводятся в процесс в качестве растворителя для каучука или в виде экстрагирующего средства. Если органический растворитель образует азеотроп с водой или при необходимости азеотроп образуется в тройной смеси воды, растворителя и экстрагирующего средства, то следует использовать известные методы для разделения азеотропов, например такие, как дистилляция на двух различных ступенях давления.

Если используются, как предпочтительные, в качестве основных веществ амины, то при необходимости имеет смысл проводить еще дальнейшие разделительные ступени для отделения аминов от растворителя. Это может происходить также в дистилляционной колонне. Эта дистилляционная колонна может быть объединена с другой дистилляционной колонной для отделения воды и растворителя в одну, например, в разделительную колонну с перегородкой. Другая возможность состоит в том, чтобы удалить амин за счет кислой функциональности из выпара или из растворителя. Это может происходить за счет промывания кислой жидкостью (например, серной кислотой) или за счет ионообменника, или за счет осаждения кислым соединением.

Если используются основания с более низкой точкой кипения, чем вода, которые находятся не полностью в диссоциированном виде, тогда имеется возможность удалить эти основания с более сильными основаниями, например, натровой щелочью, предпочтительно во время концентрирования и тем самым произвести обмен оснований.

Карбоксилсодержащие, полностью или частично гидрированные нитрильные каучуки

В случае карбоксилсодержащих, полностью или частично гидрированных нитрильных каучуков, содержащихся в суспензии, речь идет о таких каучуках с повторяющимися звеньями, которые образуются, по меньшей мере, от одного сопряженного диена, по меньшей мере, от одного  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила и, по меньшей мере, от одного, другого, содержащего карбоксильные группы, способного к сополимеризации термономера, при этом  $C=C$  двойные связи мономера диена, содержащиеся в качестве звеньев в полимере, гидрированы, по меньшей мере, на 50%, предпочтительно, по меньшей мере, на 80%, особенно предпочтительно до 80-100% и особенно предпочтительно до 90-100%.

Сопряженный диен может быть любой природы. Предпочтительно используются сопряженные диены с 4-6 атомами углерода. Особенно предпочтительными являются 1,3-бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен, пиперилен или смеси из них. В частности, предпочтительными являются 1,3-бутадиен и изопрен или смеси из них. В высшей степени предпочтительным является 1,3-бутадиен.

В качестве  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила может быть использован любой известный  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный нитрил, предпочтительными являются  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные нитрилы с 3-5 атомами углерода, такие как акрилонитрил, метакрилонитрил, этакрилонитрил или смеси из них. Особенно предпочтительным является акрилонитрил.

Под "карбоксилсодержащими термономерами" понимаются такие мономеры, которые содержат или, по меньшей мере, одну карбоксильную группу в молекуле мономера, или которые могут реагировать *in situ* при высвобождении, по меньшей мере, одной карбоксильной группы.

В качестве содержащих карбоксильные группы, способных к сополимеризации термономеров рассматриваются, например,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные монокарбоновые кислоты, их эфиры или амиды,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные дикарбоновые кислоты, их моно- или диэфиры или соответствующие ангидриды или амиды.



Кроме того, предпочтительными являются водные суспензии карбоксилсодержащего, полностью или частично гидрированного каучука, который содержит повторяющиеся звенья, по меньшей мере, одного сопряженного диена с 4-6 атомами углерода, предпочтительно 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметилбутадиена, пиперилена или смеси из них, по меньшей мере, одного  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила с 3-5 атомами углерода, предпочтительно акрилонитрила, метакрилонитрила, этакрилонитрила или смесей из них, и, по меньшей мере, еще одного карбоксилсодержащего, способного к сополимеризации мономера, выбранного из группы, состоящей из  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных монокарбоновых кислот, их эфиров, их амидов,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных дикарбоновых кислот, их моно- или диэфиров или их соответствующих ангидридов или амидов.

В качестве  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных монокарбоновых кислот могут использоваться предпочтительно акриловая кислота и метакриловая кислота. Могут использоваться также эфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот, предпочтительно их алкиловые эфиры и алкоксиалкиловые эфиры. Предпочтительными являются алкиловые эфиры, в частности алкиловые эфиры с 1-18 атомами углерода,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных монокарбоновых кислот. Особенно предпочтительными являются алкиловые эфиры, в частности алкиловые эфиры с 1-18 атомами углерода акриловой кислоты или метакриловой кислоты, в частности метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, н-бутилакрилат, трет-бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, н-додецилакрилат, метилметакрилат, этилметакрилаты, бутил метакрилат и 2-этилгексилметакрилат. Предпочтительными являются также алкоксиалкиловые эфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных моно-карбоновых кислот, особенно предпочтительны алкоксиалкиловые эфиры акриловой кислоты или метакриловой кислоты, в частности алкоксиалкиловые эфиры с 2-12 атомами углерода акриловой кислоты или метакриловой кислоты, в высшей степени предпочтительны метоксиметилакрилат, метокси-этил(мет)акрилат, этоксиэтил(мет)акрилат и метоксиэтил(мет)акрилат. Могут использоваться также смеси алкиловых эфиров, например таких, как вышеназванные, с алкоксиалкиловыми эфирами, например, в форме вышеназванных. Могут использоваться также цианоалкилакрилаты и цианоалкилметакрилаты с 2-12 атомами углерода в цианоалкильной группе, предпочтительно  $\alpha$ -цианоэтилакрилат,  $\beta$ -цианоэтилакрилат и цианобутилметакрилат. Могут использоваться также гидроксиалкилакрилаты и гидроксиалкилметакрилат, в которых число атомов углерода гидроксиалкильных групп составляет 1-12, предпочтительно 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат и 3-гидроксипропилакрилат. Могут использоваться также фтор-замещенные, содержащие бензильные группы акрилаты и метакрилаты, предпочтительно фторбензилакрилат и фторбензилметакрилат. Могут использоваться также содержащие фторалкильные группы акрилаты и метакрилаты, предпочтительно трифторэтилакрилат и тетрафторпропилметакрилат. Могут использоваться также содержащие аминогруппы эфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот, такие как диметиламинометилакрилат и диэтиламиноэтилакрилат. В качестве способных к сополимеризации мономеров могут быть использованы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные дикарбоновые кислоты, предпочтительно малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, цитраконовая кислота и мезаконовая кислота, или ангидриды  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных дикарбоновых кислот, предпочтительно малеиновый ангидрид, фумаровый ангидрид, итаконовый ангидрид, цитраконовый ангидрид и мезаконовый ангидрид.

Кроме того, могут быть использованы моно- или диэфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных дикарбоновых кислот, например в форме алкиловых, предпочтительно алкиловых с 1-10 атомами углерода, в частности этиловых, н-пропиловых, изо-пропиловых, н-

бутиловых, трет-бутиловых, н-пентиловых или н-гексиловых, циклоалкиловых, предпочтительно циклоалкиловых с 5-12 атомами углерода, особенно предпочтительно циклоалкиловых с 6-12 атомам углерода, алкилциклоалкиловых, предпочтительно алкилциклоалкиловых с 6-12 атомам углерода, особенно предпочтительно алкилциклоалкиловых с 7-10 атомами углерода, ариловых, предпочтительно ариловых с 6-14 атомами углерода, моно или диэфиров, при этом в случае диэфиров речь может идти, соответственно, о смешанных эфирах.

Примеры эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных дикарбоновых кислот включают

- Моноалкиловые эфиры малеиновой кислоты, предпочтительно метилмалеат, моноэтилмалеат, монопропилмалеат и моно-н-бутилмалеат;
- Моноциклоалкиловые эфиры малеиновой кислоты, предпочтительно моноциклопентилмалеат, моноциклогексилмалеат и моноциклогептилмалеат;
- Моноалкилциклоалкиловые эфиры малеиновой кислоты, предпочтительно монометилциклопентилмалеат и моноэтилциклогексилмалеат;
- Моноарилловые эфиры малеиновой кислоты, предпочтительно монофенилмалеат;
- Монобензиловые эфиры малеиновой кислоты, предпочтительно монобензилмалеат;
- Моноалкиловые эфиры фумаровой кислоты, предпочтительно монометилфумарат, моноэтилфумарат, монопропилфумарат и моно-н-бутилфумарат;
- Моноциклоалкиловые эфиры фумаровой кислоты, предпочтительно моноциклопентилфумарат, моноциклогексилфумарат и моноциклогептилфумарат;
- Моноалкилциклоалкиловые эфиры фумаровой кислоты, предпочтительно монометилциклопентилфумарат и моноэтилциклогексилфумарат;
- Моноарилловые эфиры фумаровой кислоты, предпочтительно монофенилфумарат;
- Монобензиловые эфиры фумаровой кислоты, предпочтительно монобензилфумарат;
- Моноалкиловые эфиры цитраконовой кислоты, предпочтительно монометилцитраконат, моноэтилцитраконат, монопропилцитраконат и моно-н-бутилцитраконат;
- Моноциклоалкиловые эфиры цитраконовой кислоты, предпочтительно моноциклопентилцитраконат, моноциклогексилцитраконат или моноциклогептилцитраконат;
- Моноалкилциклоалкиловые эфиры цитраконовой кислоты, предпочтительно монометилциклопентилцитраконат и моноэтилциклогексилцитраконат;
- Моноарилловые эфиры цитраконовой кислоты, предпочтительно монофенилцитраконат;
- Монобензиловые эфиры цитраконовой кислоты, предпочтительно монобензилцитраконат;
- Моноалкиловые эфиры итаконовой кислоты, предпочтительно монометилитаконат, моноэтилитаконат, монопропилитаконат и моно-н-бутилитаконат;
- Моноциклоалкиловые эфиры итаконовой кислоты, предпочтительно моноциклопентилитаконат, моноциклогексилитаконат и моноциклогептилитаконат;
- Моноалкилциклоалкиловые эфиры итаконовой кислоты, предпочтительно монометилциклопентилитаконат и моноэтилциклогексилитаконат;
- Моноарилловые эфиры итаконовой кислоты, предпочтительно монофенилитаконат;
- Монобензиловые эфиры цитраконовой кислоты, предпочтительно монобензилитаконат;
- Моноалкиловые эфиры мезаконовой кислоты, предпочтительно моноэтиловый эфир мезаконовой кислоты.

К качестве диэфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных дикарбоновых кислот могут быть

использованы аналогичные диэфиры, базирующиеся на моноэфирных группах, названных выше, при этом в случае эфирных групп речь может идти также о химически различных.

Доли сопряженного диена и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила в подлежащих к использованию карбоксилсодержащих, полностью или частично гидрированных каучуков могут колебаться в широких областях. Доля сопряженного диена или суммы сопряженных диенов лежит обычно в области от 40 до 90 вес.%, предпочтительно в области от 60 до 85 вес.%, в расчете на весь полимер, доля  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила или суммы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитрилов лежит обычно от 9,9 до 59,9 вес.%,  
 10 предпочтительно от 14 до 40 вес.%, в расчете на весь полимер, и доля содержащего карбоксильные группы мономера лежит в области от 0,1 до 30 вес.%, особенно предпочтительно от 1 до 20 вес.%, в расчете на весь полимер, при этом доли всех мономеров должны, соответственно, суммироваться к 100 вес.%.

Карбоксилсодержащие, полностью или частично гидрированные нитрильные каучуки  
 15 имеют вязкости по Муни (ML (1+4@100°C)) от 1 до 160, предпочтительно от 15 до 150 Муни-единиц, особенно предпочтительно от 20 до 150 Муни-единиц. Вязкость по Муни (ML (1+4 при 100°C)) определяется с помощью Вискозиметра по Муни (с помощью среза) согласно DIN 53523/3 или ASTM D1646 при 100°C.

Используемые Карбоксилсодержащие, полностью или частично гидрированные  
 20 нитрильные каучуки типичным образом имеют полидисперсность  $PDI = M_w/M_n$ , при этом  $M_w$  представляет средний вес и  $M_n$  числовое среднее молекулярного веса, в области от 2,0 до 6,0 и предпочтительно в области от 2,0 до 5,0.

Они могут быть синтезированы по известным методам, т.е. обычно через эмульсионную полимеризацию соответствующих, выше названных мономеров с  
 25 образованием содержащих карбоксильные группы нитрильных каучуков и последующим гомогенным или также гетерогенным каталитическим гидрированием в органическом растворе, например в хлорбензоле или ацетоне. Содержащие карбоксильные группы, полностью или частично гидрированные нитрильные каучуки имеются также в продаже, например, под торговым названием Therban® ART VP KA 8889 фирмы Lanxess Deutschland  
 30 GmbH.

Под понятием «эмульгатор», который присутствует в заявляемой суспензии максимально с 1 вес. частью, в расчете на 100 вес. частей карбоксилированного, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука, в настоящей заявке понимаются анионные, катионные или неионогенные эмульгаторы, которые обычно  
 35 ведут к стабилизации эмульсий масло-в-воде. Это действие основывается на снижении граничного поверхностного натяжения между органической полимерной фазой и водной фазой за счет эмульгаторов. Под определение эмульгаторов подпадают такие, с помощью которых поверхностное натяжение на границе между органической и водной фазой сокращается от значения 10 мН/м, предпочтительно от значения 1 мН/м.

Под определение подпадают, например, алифатические и/или ароматические углеводороды с 8-30 атомами углерода, которые содержат гидрофильные концевые группы, предпочтительно сульфонатную, сульфатную, карбоксилатную, фосфатную или аммонийную концевые группы. Кроме того, под определение подпадают  
 40 неионогенные поверхностно-активные вещества с функциональными группами, такие как полиспирты, поли(простые эфиры) и/или поли(сложные эфиры). Кроме того, под определение подпадают соли жирных кислот, такие как натриевые и/или калиевые соли олеиновой кислоты, соответствующие соли алкиларилсульфоновых кислот, нафтилсульфоновой кислоты и продукты их конденсации, например, с формальдегидом,

а также соответствующие соли алкилянтарных кислот и алкилсульфоянтарных кислот.

Объектом изобретения, кроме того, является способ покрытия несущих материалов, предпочтительно пластических масс, металлов или волокон, особенно предпочтительно стекловолокон, металлических волокон или синтетических органических волокон, в частности, волокон из полиэфиров, алифатических и/или ароматических полиамидов или поливинилового спирта, таким образом, что водную заявляемую суспензию приводят в контакт с несущим материалом.

Вышеназванные волокна могут быть использованы, соответственно, в форме штапельных волокон, элементарных волокон (филаментов), кордной ткани или скрученных волокон (жгутов).

Объектом изобретения является тем самым, кроме того, состав связующего средства, содержащий а) заявляемую водную суспензию, а также

б) смесь, содержащую смолу и/или отвердитель, предпочтительно резорцин/формальдегид, резорцин/хлорбензол/формальдегид, изоцианаты,

блокированные изоцианаты, производные мочевины или смеси из них и

с) необязательно одну или несколько других добавок к каучуку, предпочтительно сшивающее средство, ускоритель сшивания и наполнители, в частности, сажу или минеральный наполнитель.

Особенно предпочтительно для покрытия вышеназванных несущих материалов используется состав связующего средства, который содержит а) заявляемую суспензию, а также б) смесь резорцин/формальдегид.

Весовое отношение резорцина к формальдегиду в смеси б) составляет предпочтительно 1:(0,5-3), предпочтительно 1:(1-2). В качестве смеси б) используются также резорцин-хлорфенол-формальдегидные смеси (например, 2,6-бис(2,4-дигидроксифенилметил)-4-хлорфенол-формальдегидные смеси).

Резорцин/формальдегидная смесь б) может иметь содержание от 10 до 180 вес. частей (сухого), в расчете на 100 вес. частей содержащегося в латексе, карбоксилированного, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука.

При использовании стекловолокон весовое отношение резорцин/формальдегидной смеси б) к HXNBR латексу (сухому) составляет 1:(5-15), предпочтительно 1:(8-13), в случае органических синтетических волокон 1:(3-10), предпочтительно 1:(5-8).

Состав связующего средства, наряду с заявляемой суспензией а) и смесью б), может содержать также еще один или несколько других латексов, поскольку тем самым основные свойства покрытия для несущего материала не изменяются в отрицательную сторону. Подходящими являются, например, латексы на основе сополимеров стирол-бутадиен и их модификации, со- или терполимеры акр ил нитрил-бутадиен и их модификации, латекс природного каучука и его модификации, винилпирролидон(VP)-латекс и его модификации, латекс хлорсульфонового каучука (CSM) и его модификации, хлоропреновый (CR)-латекс и его модификации.

Количество состава связующего средства, используемого для покрытия несущего материала, в частности волокон, лежит обычно в области от 10 до 25 вес.%, предпочтительно в области от 15 до 20 вес.%, для стекловолокон, а также предпочтительно от 3 до 10 вес.% и особенно предпочтительно от 5 до 8 вес.% для органических синтетических волокон.

После нанесения состава связующего средства на волокно или ткань смоченные волокна/ткань высушиваются обычно при температуре от 120 до 350°C, предпочтительно от 200 до 300°C в случае стекловолокон, и при температуре от 140 до 250°C в случае органических синтетических волокон.

Указанные составы связующего средства на основе заявляемых суспензий в использовании отличаются тем, что они являются отличными связующими посредниками для других каучуков, в которые заливаются (запрессовываются) несущие материалы с нанесенным покрытием. Для некоторых волокон возможно дальнейшее улучшение связующих свойств, таким образом, чтобы волокна перед нанесением составов связующего средства смачивать растворами из изоцианатов или эпоксидов или смесей из них. Затем волокна высушиваются перед тем, как они смачиваются составом связующего средства, как описано. В этом случае температура сушки немного ниже, чем в выше описанном случае.

Объектом изобретения, кроме того, является несущий материал с нанесенным покрытием, который получается через вышеуказанный способ нанесения покрытия.

Объектом изобретения далее является способ получения композиционных материалов, который отличается тем, что несущий материал с нанесенным покрытием заделывается в один или несколько других каучуков, а также вспомогательные средства, и вулканизируется, при этом каучуки предпочтительно выбраны из группы, состоящей из NR (натуральных каучуков), BR (бутадиеновых каучуков), SBR (стирол-бутадиеновых каучуков), EPM (этилен-пропиленовых каучуков), EPDM (этилен-пропилен-диеновых каучуков), ECO (эпихлоргидриновых каучуков), EVM (этилен-винилацетатных каучуков), CSM (хлорсульфон-полиэтиленовых каучуков), ACM (акрилатных каучуков), VMQ (силиконовых каучуков), FKM (фторкаучуков), NBR (бутадиен-нитрильных каучуков), HNBR (гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков) и любых смесей из них, и в случае вспомогательных средств речь идет предпочтительно о наполнителях, смачивателях и ускорителях сшивки.

В качестве наполнителей, сшивающих агентов и ускорителей сшивания рассматриваются все известные в качестве сшивающих агентов, например системы, сшивающие пероксидным способом, или системы на основе серы и/или тиурама. В качестве добавок подходящими являются, в частности, такие, которые еще больше улучшают связывание каучуков на выше описанном несущем материале, покрытом заявляемой суспензией, в частности, в форме волокон.

Подходящие условия вулканизации для получения композитных материалов достаточно известны.

Композиционные материалы имеют самые различные области использования, предпочтительно в качестве усиливающих предметов всех типов, особенно предпочтительно в качестве усиливающих волокна предметов всех типов, в частности в виде ремней всех видов, мембран, сильфонов (упругих оболочек), пневматических рессор, резиновых жгутов и шлангов.

Примеры:

В последующих примерах было использовано:

Содержащий карбоксильные группы, гидрированный нитрильный каучук	Содержание акрилонитрила (вес.%)	Содержание бутадиена (вес.%)	RDB*	Вязкость по Муни (ML 1+4 при 100°C)
Therban ® XT VP KA 8889[гидрированный акрилонитрил/бутадиен/(метакриловая кислота)-терполимер](далее также "HXNBR-1")	33	62	3,5	77
HXNBR-2[гидрированный акрилонитрил/бутадиен/(моноэтиловый эфир малеиновой кислоты)-терполимер]	34	61	<0,9	83
HXNBR-3[гидрированный акрилонитрил/бутадиен/(моноэтиловый эфир малеиновой кислоты)-терполимер]	43	52	0,9	106
Therban ® A 3407(гидрированный акрилонитрил/бутадиен - сополимер)	34	66	0,9	70

\*RDB: остаточное содержание двойных связей

Corax® N550	Сажа N550, Evonik-Degussa GmbH
Luvomaxx® CDPA	4,4-Бис-(1,1-диметилбензил)-дифениламин, Lehmann&Voss&Co
Maglite® DE	Оксид магния, Lehmann & Voss&Co
Penacolite R50	Резорцин-формальдегидный раствор, 50% в воде, Castle Chemicals Ltd
Perkadox® 14-40	Ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензол, нанесенный на кремневую кислоту, 40% активности, Akzo Nobel Chemicals GmbH
TAIC	Триаллизиоцианурат, Kettlitz Chemie GmbH & Co
Therban® ART VP KA 8796	Маточная смесь из Therban® 3467 (HNBR с 34 вес.% акрилонитрила и 66 вес.% бутадиена) и цинк-диакрилата, LANXESS Deutschland GmbH
Vulkasil® A1	Кремнезем, LANXESS Deutschland GmbH
Vulkanox® ZMB2	Метил-2-меркаптобензимидазол цинковая соль, LANXESS Deutschland GmbH
Zinkoxid Aktiv	Оксид цинка, LANXESS Deutschland GmbH

### Примеры 1-8: Осаждение HXNBR-1 из ацетонового раствора

Латексы получали следующим образом. Специально выбранные параметры процесса указаны при этом в таблице 1. Эксперименты проводили при комнатной температуре и нормальном давлении. Под комнатной температурой понимается  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

В колбу с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл помещали 10 г ацетонового раствора, который имел содержание полностью растворенного HXNBR-1, указанное в таблице 1. При перемешивании магнитной мешалкой при максимальной скорости проводили добавление воды, в которой с помощью основания, указанного в таблице 1, было установлено значение pH, также указанное там, с помощью шприца так быстро, как только возможно.

Затем полученную суспензию с помощью ротационного испарителя освобождали от растворителя ацетона и отделяли декантацией небольшие количества грубых частиц. На оставшейся HXNBR-1 суспензии, во-первых, измеряли средний размер частиц HXNBR-1 частиц с помощью динамического светорассеяния на приборе ZetaSizer 3000 HS фирмы Malvern и, во-вторых, содержание твердых веществ с помощью весов-влажномеров - анализатора влажности LJ 16 (Analyzer LJ 16) фирмы Mettler. Выходы, указанные в таблице есть доля HXNBR-1, которая найдена на весах-влажнителях. Значения, немногим более 100%, основывается на точности метода взвешивания, "не опр." означает, что выходы не были определены.

Таблица 1:

Пример	Концентрация HXNBR-1, в расчете на общий вес раствора [вес.%]	Масса водной фазы	Основание	pH Водной фазы	Выход	Средний диаметр частиц, определенный с помощью динамического светорассеяния [нм]
1	2	10	Натровая щелочь	12	99,9	205
2	1	10	-	7	не опр.	161
3	2	1	Аммиак	12	не опр.	94
4	2	1	Метиламин	12	100,6	132
5	2	1	Диметиламин	12	97,9	158
6	2	1	Этиламин	12	99,4	152
7	2	1	Диэтиламин	12	100,6	163
8	3	10	Метиламин	13	92,7	109

### Пример 9: Осаждение HXNBR-1 из ацетонового раствора

6400 г ацетонового раствора с 2,5% вес.% HXNBR-1 помещали в сосуд с перемешиванием объемом 10 л, оборудованном трехшаговой мешалкой. 640 г воды, для которой предварительно было установлено с помощью дифениламина значение pH 12,3, при перемешивании в течение шести секунд добавляли к раствору HXNBR-1. Затем давление в сосуде снижали до 250 мбар и при давлениях между 200 и 300 мбар отгоняли воду и ацетон. Для этого повышали температуру стенок сосуда до  $35^\circ\text{C}$ , при достижении объема содержимого сосуда 4,7 л после 3 часов 6 минут времени проведения

опыта температуру стенок повышали до 45°C и при достижении объема содержимого сосуда 1,6 л через 5 часов 33 минуты времени проведения опыта - до 50°C. При объеме содержимого сосуда 0,9 л давление через шесть часов 39 минут времени опыта снижали до 100 мбар. Через семь часов и одну минуту времени проведения опыта из сосуда с перемешиванием выгружали 545,8 г латекса. Некоторое небольшое количество крупнозернистых частиц осаждалось на дне сосуда с перемешиванием и были отброшены. На основе пренебрежимо малого количества этих крупнозернистых частиц последние не были определены. Средний диаметр частиц, измеренный с помощью динамического светорассеяния на измерительном приборе Zeta Plus фирмы Brookhaven Instruments Corporation, составлял 229 нанометров. Значение pH латекса составляло 9,8.

Полученный таким образом латекс помещали в сосуд с перемешиванием с литровым объемом и при давлении 100 мбар и температуре стенок 50°C перегоняли дальше. Значение pH контролировали все два часа и за счет добавления в общей сложности 141 мл 0,1 молярного NaOH (гидроксида натрия) поддерживали в области выше 9. За счет добавления натровой щелочи производился обмен основаниями. Была отобрана промежуточная проба со значением pH 9,2 и концентрацией твердого вещества 44,5%.

Получали HXNBR-1 латекс с долей твердого вещества 50,7% и значением pH 9,35 и диаметром частиц 241 нм, измеренным с помощью динамического светорассеяния, который был стабилизирован натровой щелочью.

Пример 10: Осаждение HXNBR-1 из ацетонового раствора

В инертизированном (в котором создана инертная атмосфера) сосуде с перемешиванием А при комнатной температуре готовили раствор 14,8 кг HXNBR-1 в 150 кг ацетона. 48 кг этого раствора и еще 112 кг ацетона помещали в другой инертизированный сосуд с перемешиванием В, который был оборудован многошаговой мешалкой, и предварительно нагревали до 25°C.

В еще одном сосуде С смешивали 16 кг полностью обессоленной воды со 150 г диэтиламина. Эту смесь из воды и диэтиламина при перемешивании добавляли в течение 22 секунд к ацетоновому раствору HXNBR-1 в сосуд с перемешиванием В и при осаждении HXNBR-1 перемешивали еще 5 минут.

Температуру стенок сосуда В затем повышали от 25°C до 35°C и после одного часа до 45°C. Одновременно давление снижалось до значений между 300 и 400 мбар, и вода и ацетон отгонялись при перемешивании. Через 4 часа оставшаяся суспензия HXNBR-1 в воде выгружалась в промежуточный сосуд.

Указанная процедура загрузки HXNBR-1 раствора, осаждение и упаривание повторяли еще два раза, при этом полученная суспензия HXNBR-1 в последнем случае оставалась в сосуде. Дополнительно суспензии HXNBR-1 первых двух загрузок помещали в сосуд и снова проводили дистилляцию. Давление снижалось ступенчато до 90 мбар и температура стенок котла повышалась до 70°C.

После этого получали суспензию HXNBR-1 с содержанием твердого вещества 25,5% и значением pH 10,0.

Затем суспензию разделяли на шесть частей между 5 кг и 7 кг, которые упаривали при перемешивании друг за другом в 10-литровом сосуде с перемешиванием при давлениях между 75 мбар и 250 мбар и температурой стенок от 50°C до 55°C до содержания твердого вещества 40%. Значение pH каждой загрузки (партии) контролировали и за счет добавки диэтиламина поддерживали в области между 9 и 9,5.

Пример 11: Осаждение HXNBR-1 из ацетонового раствора

6400 г ацетонового раствора с 3% вес.% HXNBR-1 помещали в сосуд с перемешиванием объемом 10 л, оборудованный трехшаговой мешалкой. Затем к

ацетоновому раствору при 20°C при перемешивании добавляли 640 г воды с 0,2 моль/л дипропиламина в течение шести секунд. Далее при 20°C за счет снижения давления отгоняли ацетон и воду. Полученная суспензия имела диаметр частиц, измеренный с помощью динамического светорассеяния (методом средневзвешенной интенсивности),

310 нм и содержание твердого вещества 27,1%.

Примеры 12-26: Осаждение HXNBR-1 из раствора ТГФ

В колбу с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл помещали 10 г раствора в ТГФ, который имел содержание полностью растворенного HXNBR-1, указанное в таблице 1. При перемешивании магнитной мешалкой при максимальной скорости проводили добавление воды в массовом соотношении 1: 5 (1 весовая часть воды на 5 весовых частей органической фазы) с концентрацией диэтиламина, указанной в таблице 2, с помощью шприца с временем дозирования, равным 1 секунде. Затем определяли средний диаметр частиц с помощью динамического светорассеяния на приборе ZetaSizer 3000 HS фирмы Malvern. Во всех случаях после осаждения не наблюдали осадка (выход 100%). Для некоторых экспериментов удаляли растворитель, как описано для примеров 1-8, для этих экспериментов средний диаметр частиц также указан. Эксперименты проводили при комнатной температуре и нормальном давлении.

Суспензию из примера 18 после удаления растворителя исследовали еще раз с помощью динамического светорассеяния на средний диаметр частиц HXNBR-1. Он составлял 263 нм.

Таблица 2:

Условия эксперимента и результаты; Примеры 12-26

Пример	Концентрация HXNBR-1, в расчете на общий вес раствора [вес. %]	Концентрация диэтиламина в воде [г/моль]	Средний диаметр частиц после осаждения (определенный с помощью динамического светорассеяния) [нм]
12	1	0,117	216
13	2	0,117	237
14	3	0,117	322
15	4	0,117	345
16	5	0,117	310
17	6	0,117	301
18	7	0,117	309
19	8	0,117	336
20	9	0,117	349
21	10	0,117	496
21	10	0,234	349
22	11	0,234	312
23	12	0,234	370
24	13	0,234	340
25	14	0,234	310
26	15	0,234	331

Примеры 27-30: Непрерывное осаждение HXNBR-1 из раствора в ТГФ

К проводимому через трубку потоку раствора HXNBR-1 в ТГФ через боковое сопло с диаметром 0,2 мм, расположенное под углом 90°, добавляли поток основной воды, для которой с помощью 0,2 г/моль диэтиламина было установлено значение pH 12,65. Непосредственно после сопла оба потока смешивали далее в статическом смесителе типа SMX с отношением длины к диаметру, равным 14, и диаметром, равным 10 мм. Распределение частиц по размерам полученного таким образом продукта исследовали с помощью лазерной дифракции (MS 2000 Hydro). Значения для  $d_{50}$  и  $d_{90}$  приведены в таблице 3. Упаривание не проводилось. При всех экспериментах не установлено крупных частиц, т.е. выход составлял 100%.



Таблица 3: Условия эксперимента и результаты; Примеры 27-30					
Пример	Концентрация HNXBR-1, в расчете на общий вес раствора [вес. %]	Массовый поток воды (добавлено 0,2 моль/л диэтиламина)	Массовый поток HNXBR-1 раствор в ТГФ(кг/ч)	d <sub>50</sub> (мк)	D <sub>90</sub> (мк)
27	7,5	0,585	1,96	2,52	3,56
28	10	0,59	3,02	0,564	0,893
29	12	0,34	1,72	0,4	0,632
30	12	0,42	1,7	0,178	0,356

### Пример 31: Осаждение HNXBR-1 из раствора в ТГФ

В сосуд объемом 1 литр помещали 600 г раствора с 10% HNXBR-1 в ТГФ. В течение 1 секунды добавляли 120 г воды, к которой было примешано 0,2 моль/л диэтиламина. Затем ТГФ упаривали при 40°C и 150 мбар. Получали HNXBR-1 суспензию с концентрацией твердого вещества 37% и значением pH 10,2.

Примеры 32: Непрерывное осаждение HNXBR-1 из раствора в ТГФ/вода, обработка через "fed batch"

Раствор полимера, составленный из 4920,5 г (76,2 масс.%) ТГФ, 1125 г (17,4 масс.%) HNXBR-1 и 114,3 г (6,3 масс.%) воды смешивали на аппаратуре, одинаковой с аппаратурой в примерах 27-30, с потоком воды, составленном из 56,5 г (1,88 масс.%) диэтиламина и 2943,5 г воды (98,12 масс.%). Массовый поток полимерного раствора составлял 5 килограммов в час, массовый поток смеси вода-амин составлял 965 г в час.

792 г полученной таким образом суспензии помещали в 1 л сосуд с перемешиванием, который имел температуру стенок 25°C. После этого повышали температуру стенок до 45°C и снижали давление до 220 мбар (абс.). Через 45 минут (0: 45 ч) после начала эксперимента добавляли еще 250 мл суспензии, также как и через один час тринадцать минут после начала эксперимента

(1: 13). Дальнейшие добавки, соответственно, по 250 мл производили, в следующие моменты времени 1: 58 ч, 2: 30 ч, 3: 03 ч, 3: 46 ч, 5: 08 ч, 6: 00 ч и 7: 12 ч после начала эксперимента, в общей сложности, таким образом добавляли 2750 мл суспензии. В течение всего времени до 08: 30 ч после начала эксперимента проводили отгонку. Значение pH в конце этой первой фазы составляло 9,89. Затем в следующей фазе проводили отгону еще 11 часов, при снижении давления до значений между 130 и 200 мбар (абс.). В момент времени 5: 37 ч после начала второй фазы, когда было достигнуто значение pH 9,5, добавляли 12 г 2,5 масс.%-ного раствора диэтиламина в воде. В момент времени 08: 00 ч после начала второй фазы добавляли еще 10 г 5 масс.%-ного раствора диэтиламина в воде. При дальнейшем течении процесса при 08: 09 ч после начала второй фазы добавляли еще один раз 5 г 5 масс.%-ного раствора диэтиламина в воде и при 9: 59 ч после начала второй фазы еще один раз 10 г 5 масс.%-ного раствора диэтиламина в воде.

В конце получали 790 г продукта с 44,2 масс.% HNXBR-1 в виде твердого вещества и значением d<sub>50</sub>, измеренным с помощью лазерной дифракции, 200 нанометров и значением d<sub>90</sub> 630 нанометров.

Пример 33: Непрерывное осаждение HNXBR-1 чистой водой из раствора ТГФ/ДЭА с "fed batch"-обработкой

Составляют раствор из 4122,5 г ТГФ (84,69 масс.%), 727,5 г HNXBR-1 (14,94 масс.%) и 10,45 г диэтиламина (0,37 масс.%). В аналогичной установке, как в примерах 27-30, смешивают 5 кг/ч полимерного раствора с 12 кг/ч полностью обессоленной воды (pH 7). Полученная таким образом суспензия имела значение d<sub>50</sub> 134 нанометра и значение d<sub>90</sub> 281 нанометр, измеренные с помощью лазерной дифракции.

571 г полученной таким образом суспензии помещали в 1 л сосуд с перемешиванием и при температуре стенок 45°C и давлении между 230 и 270 мбар (абс.) производили отгонку. В течение десяти часов и сорока минут добавляли 2750 мл суспензии, после чего пять часов и 21 минуту при снижающемся давлении от 230 мбпр до 105 мбар и одинаковой температуре стенок производили отгонку далее. Вперемежку добавляли 17 г водного раствора диэтиламина с концентрацией 2,5 масс.%. Значение  $d_{50}$  образовавшейся суспензии было 352 нанометра, значение  $d_{90}$  732 нанометра. Значение рН в конце составляло 9,9.

Пример 34 и 35: Осаждение HXNBR-2 или HXNBR-3 из раствора в ТГФ

В сосуд с объемом в 1 л помещали 600 г раствора, соответственно, с 10% полимера HXNBR-2 или HXNBR-3 в ТГФ. Прибавляли 129 г воды, в которую было добавлено 0,2 моль/л диэтиламина, в течение 1 секунды. Затем отгоняли ТГФ при 40°C и 150 мбар. Получали стабильную суспензию. Значения (характеристики) приведены в таблице 4. Значение рН, приведенное в таблице 4, определяли после удаления ТГФ, как указано выше на полученной суспензии. Указанную вязкость определяли с помощью вискозиметра Брукфильда. Указанный средний диаметр частиц определяли с помощью динамического светорассеяния, как указано в описании.

Таблица 4:

Результаты к примерам 34 и 35

Полимер	Концентрация раствора [вес.%]	Вязкость [сП]	Значение рН	Средний диаметр частиц[нм]
HNXBR 2	10	376,9	9,02	71,7
HNXBR 3	10	67,5	9,02	78,2

Стабильность заявляемой суспензии

А. Определение сливкообразования при центрифугировании

Заявляемую суспензию из примера 18 с 30%-ным содержанием твердого вещества центрифугировали 40 часов при 1200 д. Во время центрифугирования измеряли пропускание по высоте пробы. При этом проявлялось образование (отстаивание) сливок, т.е. на нижней стороне пробы можно было наблюдать прозрачное зеркало, которое двигалось вверх со скоростью 0,18 мм/час. Отсюда получают минимальную скорость просветления для хранения латекса 1,3 мм/год при одинарном ускорении свободного падения, чем можно пренебречь. Эффект сливкообразования был обратимым, пробы, отобранные из центрифуги, были гомогенными. В этом отношении заявляемая суспензия обладает очень высокой стабильностью во времени.

В. Определение стабильности к разделению через обратное светорассеяние и стабильности к агломерации через корреляционную фотонную спектроскопию

Промежуточную пробу из примера 9 с 44,6 масс.% твердого вещества и значения рН 9,2 выдерживали при 40°C. С целью определения стабильности к разделению (расслоению) определяли обратное светорассеяние пробы ("Backscattering") один раз в неделю с помощью прибора TURBICAN ma 2000 фирмы Formulation SA. Измерение проводили в сосуде с высотой пробы 52 мм. Проба не показывала в течение 6 недель никаких признаков нестабильности. В течение 13 недель доля обратно рассеянного света снизилась на высоте 45 мм только от 0,744 до 0,725, даже этот обратный ход следует классифицировать как чрезвычайно ничтожный. С помощью динамического светорассеяния устанавливали стабильность к агломерации, т.е. измеряли средний диаметр частиц перед и после соответствующего хранения: в течение 13 недель изменился определенный средний диаметр частиц от 234 нм до 217 нм, т.е. он остался постоянным в рамках точности измерений.

Примеры 36 и 37: Проверка устойчивости резорцин-формальдегидной пасты на основе суспензии, изготовленной в примере 10

Для получения резорцин-формальдегидной пасты [для окунания] ("RFL-Dip") к суспензии, полученной в примере 10, в стеклянном стакане для исследования пластмасс, при легком перемешивании добавляли ингредиенты, приведенные в таблице 5, в указанных количествах. Необработанную кордную ткань из полиамида 6.6 погружали в полученный раствор и затем сушили при 180°C в течение 30 минут.

Затем полоски шириной 1 см из сырых смесей на основе смесей согласно таблице 6 вулканизировали на полиамидной кордной ткани (температура вулканизации 180°C, в течение 30 минут). Прочность связи проб каучука с полиамидной кордной тканью проверяли с помощью обычного прибора для испытаний на растяжение марки Zwick. Полученные результаты, а также результаты после изменений в горячем воздухе через 3, 7, соответственно, 14 дней показаны в таблице 6. При этом все пробы показали разрыв сцепления в фазе каучука. Прочность в фазе каучука тем самым меньше, чем связь между резиной и полиамидной кордной тканью. Связь на полиамидной кордной ткани составляет тем самым 100%.

Таблица 5:

Состав резорцин-формальдегидной пасты для окунания при использовании заявляемой суспензии из примера 10

Резорцин-формальдегидная паста для окунания	
Деминерализованная вода	508 г
Гидроксид аммония (25%)	10,3 г
Penacolate R50 (50%) резорцин-формальдегидная смола	55,6 г
Суспензия HXNBR-1 из примера 10 (40%)	407,0 г
Формальдегид (37%)	18,5 г
Всего	1000,0 г

Таблица 6:

Состав сырой смеси и прочности сцепления вулканизированных сырых смесей с полиамидной кордной тканью, обработанной описанным выше RFL-раствором (резорцин-формальдегидным раствором для окунания)

		Пример 36	Пример 37
Состав сырой смеси			
	Therban ® 3407	100	75
	Therban®ART KA8796		50
	Corax® N550	50	35
	Vulkasil®A1		10
	ZnO (оксид цинка)	3	
	Maglite ® DE	3	2
	Luvomaxx ® CDPA	1,1	1,1
	Vulkanox®ZMB2	0,4	0,4
	TAIC	1,5	
	Perkadox® 14/40	7	8
Прочность сцепления вулканизированных сырых смесей с полиамидной кордной тканью			
Начальная точка	Разделяющая сила Среднее значение [Н/мм]	4,7	5,6
3 дн. при 150°C	Разделяющая сила Среднее значение [Н/мм]	5,8	5,7
7 дн. при 150°C	Разделяющая сила Среднее значение [Н/мм]	4,7	5,1
14 дн. при 150°C	Разделяющая сила Среднее значение [Н/мм]	4,7	3,6

### Формула изобретения

1. Водная суспензия содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука, содержащая максимально 1 вес. часть

эмульгатора, в расчете на 100 вес. частей содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука, при этом содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук имеет в суспензии средний диаметр частиц в области от 0,01 до 0,9 микрон, измеренный с помощью динамического светорассеяния, или диаметр частиц  $d_{50}$ , определенный с помощью лазерной дифракции по средневзвешенной интенсивности в области от 0,01 микрон до 0,9 микрон.

2. Водная суспензия по п. 1, причем содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук имеет в суспензии средний диаметр частиц в области от 0,05 до 0,8 микрон, предпочтительно в области от 0,08 до 0,5 микрон, измеренный с помощью динамического светорассеяния.

3. Водная суспензия по п. 1, в которой содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук находится с концентрацией твердого вещества от 5% до 65 вес.%, предпочтительно от 20 до 60 вес.%, особенно предпочтительно от 25 до 55 вес.% и в частности от 25 до 51 вес.%.

4. Водная суспензия по п. 1, содержащая максимально 0,5 вес. части, предпочтительно меньше чем 0,09 вес. части эмульгатора, в расчете на 100 вес. частей содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука.

5. Водная суспензия по одному из пп. 1-4, включающая содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук, который содержит повторяющиеся звенья, которые являются производными, по меньшей мере, одного сопряженного диена, по меньшей мере, одного  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного нитрила и, по меньшей мере, еще одного содержащего карбоксильные группы, способного к сополимеризации мономера, который или содержит, по меньшей мере, одну карбоксильную группу в мономерной молекуле, или реагирует in-situ с высвобождением, по меньшей мере, одной карбоксильной группы, при этом C=C двойные связи мономерного диена, содержащегося в качестве звеньев в полимерной цепи, гидрированы, по меньшей мере, на 50%, предпочтительно, по меньшей мере, на 80%, особенно предпочтительно на 80-100% и в частности на 90-100%.

6. Способ получения водной суспензии содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука по одному из пп. 1-5, отличающийся тем, что

1) содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук сначала растворяют в органическом растворителе с образованием органической фазы,

2) затем органическую фазу приводят в контакт с водной фазой, которая имеет значение pH, по меньшей мере, 6, предпочтительно значение pH в области от 7 до 14 и особенно предпочтительно от 9 до 13, при этом вода полностью смешивается с органическим растворителем, содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук выпадает с образованием суспензии, и

3) органический растворитель полностью или частично удаляют, причем используют один или несколько органических растворителей, которые при выбранных условиях осаждения полностью смешиваются с водой в любом соотношении.

7. Способ получения водной суспензии содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука по одному из пп. 1-5, отличающийся тем, что

1) содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук сначала растворяют в органическом растворителе с образованием

органической фазы,

2) затем органическую фазу приводят в контакт с водной фазой, которая имеет значение pH минимально 3, предпочтительно от 4 до 8, особенно предпочтительно от 5 до 8, причем вода полностью смешивается с органическим растворителем, при условии, что в органической фазе из стадии 1) находится такое количество основания, что при приведении в контакт органической и водной фазы на стадии 2) значение pH устанавливается, по меньшей мере, 6, предпочтительно значение pH в области от 7 до 14 и особенно предпочтительно в области от 9 до 13, и

3) органический растворитель полностью или частично удаляют, причем используют один или несколько органических растворителей, которые при выбранных условиях осаждения полностью смешиваются с водой в любом соотношении.

8. Способ по п. 6, в котором используемые один или несколько органических растворителей, которые при выбранных условиях осаждения полностью смешиваются с водой в любом соотношении, выбирают из группы, включающей ацетон, метилэтилкетон, муравьиную кислоту, уксусную кислоту, тетрагидрофуран, диоксан и смеси из двух или более указанных растворителей.

9. Способ по п. 6, в котором концентрация содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука в органической фазе в качестве суммы из растворителя и нитрильного каучука лежит в области от 0,1 вес.% до 30 вес.%, предпочтительно от 1 вес.% до 20 вес.% и особенно предпочтительно от 2 до 18 вес.%.

10. Способ по п. 6, в котором растворение содержащего карбоксильные группы, полностью или частично гидрированного нитрильного каучука осуществляют при температуре в области от 0°C до 200°C, предпочтительно в области от 10°C до температуры кипения используемого растворителя при нормальном давлении.

11. Способ по п. 6, в котором температура органической фазы перед добавлением водной фазы на стадии 2) больше 0°C и меньше, чем температура кипения органического растворителя при давлении, при котором проводят осаждение, и предпочтительно лежит в области от 10°C до 50°C.

12. Способ по п. 6, в котором значение pH водной фазы устанавливают за счет добавления одного или нескольких основных соединений, предпочтительно гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната лития, фосфата натрия, фосфата калия, фосфата лития, аммиака, первичных, вторичных или третичных, алифатических или ароматических аминов, особенно предпочтительно первичных алифатических аминов с углеводородными остатками с 1-20 атомами углерода, в частности метиламина или этиламина, вторичных алифатических аминов с углеводородными остатками с 1-20 атомами углерода с одинаковой или различной длиной боковой цепи, в частности диметиламина, диэтиламина, дипропиламина, дибутиламина, метилэтиламина, метилпропиламина, этилпропиламина или диизопропиламина, а также третичных алифатических аминов с углеводородными остатками с 1-20 атомами углерода, с одинаковой или различной длиной боковой цепи, в частности трипропиламина, триэтиламина, триметиламина, диметилэтиламина или метилэтилпропиламина или их производных.

13. Способ по одному из пп. 6-12, в котором массовое отношение органической фазы, включающей содержащий карбоксильные группы, полностью или частично гидрированный нитрильный каучук, к водной фазе составляет от 50:1 до 1:1, предпочтительно от 30:1 до 3:1, особенно предпочтительно от 15:1 до 4:1.

14. Способ нанесения покрытия на алифатические полиамиды, в котором водную

суспензию по одному из пп. 1-5 приводят в контакт с алифатическим полиамидом, причем суспензию используют в форме состава связующего средства, который дополнительно содержит резорцин/формальдегидную смесь.

15. Состав связующего средства, содержащий

- 5     а) суспензию по одному из пп. 1-5, а также  
      б) смесь, содержащую резорцин/формальдегидную смолу.

16. Несущий материал с нанесенным покрытием, получаемый по способу по п. 14.

- 10   17. Способ получения композиционных материалов, отличающийся тем, что несущий материал с нанесенным покрытием по п. 16 включают в смесь, содержащую один или несколько дополнительных каучуков и вспомогательных средств, и вулканизируют, при этом каучуки выбраны из группы, состоящей из HNBR - гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков, и вспомогательные средства выбраны из группы, включающей наполнители, сшивающие агенты и ускорители сшивания.

15

20

25

30

35

40

45