



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 422** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 C 1/14, 1/15, C 08 F 6/22, C 08 J 3/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001113880/04 , 21.05.2001

(24) Дата начала действия патента: 21.05.2001

(46) Дата публикации: 27.03.2003

(56) Ссылки: US 4065426 A, 27.12.1977. EP 0071240 A1, 09.02.1983. EP 0822204 A2, 04.02.1998. RU 2140928 C1, 04.02.1998. SU 1808828 A1, 15.04.1993.

(98) Адрес для переписки:
150040, г.Ярославль, пр. Октября, 88, ОАО НИИ "Ярсинтез", Генеральному директору В.П.Беспалову

(71) Заявитель:

Открытое акционерное общество
Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"

(72) Изобретатель: Космодемьянский Л.В.,
Паутов П.Г., Сальников С.Б., Караков В.В., Беспалов В.П.

(73) Патентообладатель:

Открытое акционерное общество
Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАУЧУКОВ

(57)

Изобретение относится к производству эмульсионных каучуков в порошкообразной форме и может быть использовано в промышленности синтетического каучука. Получение эмульсионных порошкообразных каучуков включает коагуляцию латекса соединениями щелочноземельных металлов в присутствии антиагломерантов и антиоксидантов и, возможно, наполнителей с

последующим удалением влаги. В качестве латекса используют смесь латекса карбоксилатного эластомера и латекса некарбоксилатного эластомера при их весовом соотношении 80:20 - 20:80. Способ позволяет получить эмульсионные порошкообразные каучуки, которые не слеживаются при хранении, хорошо прессуются, в особенности при повышенных температурах. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 2 0 1 4 2 2 C 2

RU 2 2 0 1 4 2 2 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 422** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 C 1/14, 1/15, C 08 F**
6/22, C 08 J 3/16

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001113880/04 , 21.05.2001
(24) Effective date for property rights: 21.05.2001
(46) Date of publication: 27.03.2003
(98) Mail address:
150040, g.Jaroslavl', pr. Oktjabrja, 88, OAO
NII "Jarsintez", General'nomu direktoru
V.P.Bespalovu

(71) Applicant:
Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo
Nauchno-issledovatel'skij institut "Jarsintez"
(72) Inventor: Kosmodem'janskij L.V.,
Pautov P.G., Sal'nikov S.B., Karakov
V.V., Bespalov V.P.
(73) Proprietor:
Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo
Nauchno-issledovatel'skij institut "Jarsintez"

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF EMULSIFIED POWDERED RUBBERS**

(57) Abstract:
FIELD: rubber industry. SUBSTANCE:
emulsified powdered rubber is obtained by
coagulation of latex with alkali-earth metal
compounds in presence of antiagglomerants,
antioxidants, and optionally fillers,

followed by removal of moisture. As latex,
mixture of carboxylate and non-carboxylate
elastomer latexes is used at their weight
ratio between 60:20 and 20:80. EFFECT:
avoided on- storage agglomeration effect and
increased compaction capacity. 1 tbl, 10 ex

RU
2
2
0
1
4
2
2
C
2

RU
? 2 0 1 4 2 2 C 2

Изобретение относится к производству эмульсионных каучуков в порошкообразной форме и может быть использовано в промышленности синтетического каучука.

Известен способ получения диенового каучука в порошкообразной форме путем обработки водной дисперсии крошки каучука гидрофобизированным силикагелем с последующей сушкой полученного порошкообразного продукта. Дополнительно в течение 5-15 мин осуществляют взаимодействие водной дисперсии крошки каучука с диоктилфталатом. В качестве гидрофобизатора для силикагеля используют триметилхлорсилан [авторское свидетельство СССР 1808828 от 27.06.91, Б.И. 14, 1993].

Основным недостатком способа является наличие в порошкообразном каучуке дополнительных веществ, которые могут обладать отрицательным воздействием на свойства композиционных материалов на основе данного каучука, в частности, за счет того, что триметилхлорсилан способен гидролизироваться с выделением хлористого водорода (соляной кислоты).

Наиболее близким к заявляемому является способ получения порошкообразных каучуков из латекса путем добавления кислоты или дисперсии сажи, которая имеет рН в интервале 1-6 [Патент США 4065426, оп. 27.12.77]. Далее полученную крошку смешивают с латексом и водной дисперсией сажи. Полученную смесь коагулируют, отделяют от серума и сушат.

Недостатком этого способа является применение кислоты и водной дисперсии сажи с рН 1-6, что предполагает использование дорогостоящего антикоррозионного оборудования и ограничивает область применения порошкообразного каучука.

Задачей настоящего изобретения является упрощение технологии и расширение областей применения порошкообразного каучука (за счет исключения сажи).

Указанный результат достигается способом получения эмульсионных порошкообразных каучуков путем коагуляции латексов соединениями щелочноземельных металлов в присутствии антиагломерантов и антиоксидантов с последующим удалением влаги, согласно которому в качестве латексов используют смесь латекса карбоксилатного эластомера (карбоксилатный латекс) и латекса некарбоксилатного эластомера (некарбоксилатный латекс) при их весовом соотношении от 80:20 до 20:80.

Предпочтительно коагуляцию латекса проводить в присутствии наполнителей, количество которых выдерживают в пределах от 3 до 10% на сухое вещество.

Смесь латексов подают на коагуляцию в заданном соотношении. В качестве некарбоксилатных латексов могут быть использованы бутадиенстирольный (метилстирольный) латекс типа СКС-30АРК, СКМС-10, СКМС-50, бутадиеннитрильный латекс СКН-30МС, БН-40, СКН-26, полибутадиеновый латекс СКД, латексы других эластомеров, не содержащие карбоксильных групп. В качестве карбоксилсодержащих латексов могут быть использованы бутадиеннитрильные карбоксилатные латексы БН-30К-2, БНК-302,

БНК-30/3, СКН-401ГП, бутадиенстирольные карбоксилатные, БС-30К-3, полибутадиеновые карбоксилатные СКД-1С, БК-5 и т.д. с содержанием связанной метакриловой кислоты от 1 до 5%.

5 Коагуляцию проводят соединениями щелочноземельных металлов в присутствии антиагломерантов и антиоксидантов и, возможно, наполнителей. В качестве наполнителей могут быть использованы карбонат кальция (мел), тальк, двуокись кремния, каолин. В качестве антиагломеранта используют стеарат кальция и стеарат цинка.

10 В качестве антиоксиданта используют темнеющие или нетемнеющие антиоксиданты аминного типа: нафтам-2, ВС-130; фенольного: агидол-2 или фосфатного: тринонилфенилфосфит и т.д.

15 При осуществлении способа образуется мелкая крошка (менее 1 мм), которая легко отделяется от воды, подвергается дополнительному отжиму для обезвоживания до 30-40% или влага отжимается из крошки на червячной машине до ее содержания 3,5-4%, после чего образующиеся гранулы каучука размером 4х6 мм или крошка сушатся в сушилке и затем легко размалываются при комнатной температуре в дробилках режущего или ударного действия до размера не более 1,25 мм. Такой порошкообразный каучук хранится без слипания.

20 Коагуляцию латекса проводят при температуре от 3 до 90°C. Оптимальная температура коагуляции составляет 20±5°C.

При дроблении каучука дополнительно антиагломерант не подают.

Способ иллюстрируется следующими примерами.

35 Пример 1

В стеклянный стакан емкостью 500 мл заливают 100 мл латекса БН-30К-2 с жесткостью по Дефо 1400 гс с содержанием сухого вещества 38% или 38 г и 39,6 мл латекса СКС-30АРК с жесткостью по Дефо 2000 гс с содержанием сухого вещества 24% или 9,5 г, что соответствует соотношению 80:20. Смесь перемешивают, затем добавляют к ней 0,48 г агидола-2 (1% от веса полимера), 1,43 г карбоната кальция (3,0% от веса полимера) и 1 г стеарата кальция. После перемешивания к смеси добавляют также 1,43 г гидроксида кальция в виде 5% водной суспензии в воде. Полученную смесь перемешивают в течение 20 мин. При этом происходит коагуляция латексов с образованием мелкой крошки полимера. Крошка отжимается от влаги, размалывается на мельнице кофейного типа и сушится до содержания влаги 1%. Полученный порошок имеет размер частиц 1-1,25 мм и не слипается при хранении. Свойства полимера приведены в таблице.

55 Пример 2

В стеклянный стакан емкостью 500 мл заливают 100 мл латекса СКН-30МС с жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием сухого вещества 38,4% или 38,4 г. Затем к нему приливают 54,4 мл латекса БН-30К-2 с жесткостью по Дефо 1400 гс с содержанием сухого вещества 38% или 20,67 г, что соответствует соотношению полимеров по весу 65:35. Смесь перемешивают, добавляют к ней 0,59 г нафтам-2 (1% от веса полимера), 3,45 г карбоната кальция (5,8% от веса полимеров) и 1,38 г стеарата кальция.

После перемешивания в смесь добавляют 5%-ную водную суспензию гидроксида кальция, содержащую 2,1 г гидроксида кальция, и перемешивают смесь в течение 20-25 минут. При этом смесь латексов коагулирует в мелкую крошку. После осветления сточных вод полимер отделяют от воды путем отжима под давлением в прессе. Полученный гранулированный полимер сушат и затем размалывают механическим способом в кофейной мельнице. Полученный порошок размером до 1,25 мм не слипается при хранении. Свойства полимера приведены в таблице.

Пример 3

В аппарат емкостью 400 л заливают 140 л воды, добавляют в нее 1,6 кг гидроксида кальция, смесь перемешивают 15 минут. В отдельной емкости смешивают 58 л латекса СКС-30АРК с жесткостью по Дефо 2000 гс и 30 л латекса БН-30К-2 с жесткостью по Дефо 1400 гс или 11,3 кг и 11,3 кг каждого, что составляет их весовое соотношение 50:50. Полученную смесь медленно приливают в аппарат с водной суспензией гидроксида кальция. Одновременно добавляют в смесь антиоксидант агидол-2 в количестве 226 г. После коагуляции латекса (осветление серума) в аппарат добавляют 0,45 кг стеарата кальция и продолжают перемешивание еще 10 мин. Далее мелкая крошка каучука поступает на вибросито, где полимер отделяется от воды, после чего крошка каучука направляется в червячно-отжимной пресс, где отжимается от влаги до ее содержания в полимере 3,5-4% и гранулируется в гранулы размером 4x6 см. Полученные гранулы поступают в сушилку типа "Джон Далчлиш", где сушатся до содержания влаги 1,5% и затем дробятся на дробильной машине до размера частиц 1-1,2 мм. Полученный порошкообразный каучук не слипается при хранении. Свойства каучука приведены в таблице.

Пример 4

В стакан емкостью 500 мл приливают 100 мл латекса БН-30К-2 с жесткостью по Дефо 1400 гс с содержанием сухого вещества 38% или 38 г. К нему приливают 48,7 мл латекса СКС-30АРК с жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием сухого вещества 19,5% или 9,5 г, что соответствует соотношению 80:20. Смесь перемешивают в течение 5 мин, затем к смеси добавляют антиоксидант агидол-2 в количестве 0,47 г и продолжают перемешивание еще 5 мин. После этого к полученной смеси добавляют водную 5%-ную суспензию гидроксида кальция, содержащую 2,37 г гидроксида, и продолжают перемешивание до осветления смеси. Затем к суспензии коагулюма добавляют 0,47 г стеарата кальция, перемешивают еще 5 мин. Полученную смесь отделяют от воды методом отжима, размалывают на кофейной мельнице и сушат в сушилке до содержания влаги не более 1,5%. Полученный порошок не слипается при хранении. Свойства каучука приведены в таблице.

Пример 5

В стеклянный стакан емкостью 500 мл приливают 100 мл латекса СКН-30МС с жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием сухого вещества 38,4% или 38,4 г. Затем к нему приливают 68,9 мл карбоксилатного латекса СКД-1С с жесткостью по Дефо 2000 гс

с содержанием сухого вещества 30% или 20,67 г, что составляет соотношение полимеров 65:35 по весу. Смесь перемешивают, добавляют к ней 0,59 г агидола-2 (1% от веса полимеров), 1,4 г стеарата кальция или 2,37% от веса полимера и добавляют 50 мл 5%-ной водной суспензии гидроксида кальция, содержащей 2,5 г гидроксида кальция, и перемешивают в течение 20 мин. Происходит коагуляция смеси латексов в мелкую крошку. После этого крошку отделяют от серума, отжимают излишек влаги, размалывают на кофейной мельнице и сушат при 60-70°C в сушилке, периодически перемешивая. Через 30 минут крошка каучука с размером частиц до 1,25 мм достигает содержания влаги 1,5%. Крошка охлаждается до комнатной температуры. Полученный порошкообразный каучук не слипается при хранении. Свойства каучука приведены в таблице.

Пример 6

В стеклянный стакан емкостью 500 мл приливают 130 мл латекса СКС-30АРК с жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием сухого вещества 24% или 31,2 г полимера и затем 44,2 мл латекса бутадиенстирольного карбоксилатного БС-30К-3 с жесткостью по Дефо 1400 гс с содержанием сухого вещества 38% или 16,8 г, что составляет соотношение полимеров 65:35 по весу. К смеси латексов добавляется антиоксидант агидол-2 в количестве 1% от веса смеси полимеров или 0,48 г, антиагломерант стеарат кальция 2% или 0,96 г. Смесь перемешивается. После этого к смеси приливают 28,8 мл 5%-ного гидроксида кальция или 1,44 г. Смесь перемешивают в течение не менее 20 минут до полной коагуляции смеси латексов и образования крошки полимера. Полимер отделяют от воды, отжимают излишки влаги, размалывают до размера частиц не более 1,25 мм и сушат при ворошении в сушилке при температуре 60-70°C и содержании остаточной влаги 1,5%. Полученный каучук охлаждают. Свойства полимера приведены в таблице.

Пример 7

В стеклянный стакан емкостью 500 мл приливают 234 мл латекса СКН-30МС с жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием сухого вещества 38,4% или 90 г. Затем к нему приливают 28,5 мл карбоксилатного латекса СКД-1С с жесткостью по Дефо 2000 гс с содержанием сухого вещества 35,1% или 10 г, что составляет по весу 90:10. Смесь перемешивают в течение 5 мин. Далее к смеси добавляют антиоксидант агидол-2 в количестве 0,8 г и продолжают перемешивание еще 5 мин. Полученную смесь латексов приливают в водную суспензию гидроксида кальция и карбоната кальция. После коагуляции латексов (осветление серума) в аппарат подают 1% на сухое вещество стеарата кальция. Перемешивание продолжают еще 5 минут. Полученную смесь отделяют от воды методом отжима, размалывают на кофейной мельнице и сушат в сушилке до содержания влаги не более 1,5%. Полученный каучук слеживается при хранении. Свойства каучука приведены в таблице.

Пример 8

В стеклянный стакан емкостью 500 мл приливают 26 мл латекса СКН-30МС с

жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием сухого вещества 38,4% или 10 г. Затем к нему приливают 256,4 мл карбоксилатного латекса СКД-1С с жесткостью по Дефо 2000 гс с содержанием сухого вещества 35,1 или 90 г, что соответствует соотношению 10: 90. Смесь перемешивают в течение 5 мин. Далее к смеси добавляют антиоксидант агидол-2 в количестве 0,8 г и продолжают перемешивание еще 5 мин. Полученную смесь латексов приливают в водную суспензию гидроксида кальция и карбоната кальция. После коагуляции латекса (осветление серума) в аппарат подают 1% на сухое вещество стеарата кальция. Перемешивание продолжают еще 5 мин. Полученную смесь отделяют от воды методом отжима, размалывают на кофейной мельнице и сушат в сушилке до содержания влаги не более 1,5%. Полученный порошок не слеживается при хранении. Свойства каучука приведены в таблице.

Пример 9

В стеклянный стакан емкостью 500 мл приливают 52,1 мл латекса СКН-30МС с жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием сухого вещества 38,4% или 20 г. Затем к нему приливают 228 мл карбоксилатного латекса СКД-1С с жесткостью по Дефо 2000 гс с содержанием сухого вещества 35,1% или 80 г, что соответствует соотношению 20:80. Смесь перемешивают в течение 5 мин. Далее к смеси добавляют антиоксидант агидол-2 в количестве 0,8 г и продолжают перемешивание еще 5 мин. Полученную смесь латексов приливают в водную суспензию гидроксида магния и карбоната кальция (в количестве 10% на полимер). После коагуляции латекса (осветление серума) в аппарат подают 3% на сухое вещество стеарата кальция. Перемешивание продолжают еще 5 мин. Полученную смесь отделяют от воды методом отжима, размалывают на кофейной мельнице и сушат в сушилке до содержания влаги не более 1,5%. Полученный порошок не слеживается при хранении. Свойства каучука приведены в таблице.

Пример 10

В стеклянный стакан емкостью 500 мл заливают 100 мл латекса СКН-30-МС с жесткостью по Дефо 1200 гс с содержанием

сухого вещества 38,4% или 38,4 г. Затем к нему приливают 20,2 мл латекса БН-30К-2 с жесткостью по Дефо 1400 гс с содержанием сухого вещества 38% или 7,68 г, что соответствует соотношению полимеров 80:20. Смесь перемешивают. В полученную смесь добавляют наполнитель - 20% водную суспензию талька в количестве 23 мл или 4,6 г, 0,4 г антиоксиданта агидола 2,1 г стеарата кальция или 2,17%, считая на полимер. Смесь перемешивают до достижения однородности смеси. Далее к смеси добавляют 5% водную суспензию гидроксида кальция, содержащую 2,76 г гидроксида, и перемешивают смесь в течение 20 мин. Смесь латексов коагулируют с образованием мелкой крошки. После отделения полимера от воды его отжимают на прессе от излишка влаги до ее содержания 25-30%. Полученный полимер размалывают на мельнице до размера не более 1,25 мм и сушат под вакуумом 350 мм рт.ст. при перемешивании при температуре 60-80°С до содержания влаги не более 1,5%. Свойства полимера приведены в таблице.

Из представленных данных видно, что эмульсионные порошкообразные каучуки на основе латекса карбоксилатного эластомера и латекса некарбоксилатного эластомера при их весовом соотношении от 80:20 до 20:80 не слеживаются при хранении, хорошо прессуются, в особенности при повышенных температурах, имеют различную вязкость по Муни, что позволяет расширить области их применения.

Формула изобретения:

1. Способ получения эмульсионных порошкообразных каучуков путем коагуляции латекса соединениями щелочноземельных металлов в присутствии антиагломерантов и антиоксидантов с последующим удалением влаги, отличающийся тем, что в качестве латекса используют смесь латекса карбоксилатного эластомера и латекса некарбоксилатного эластомера при их весовом соотношении 80: 20 - 20: 80.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что коагуляцию латекса осуществляют в присутствии наполнителей, количество которых выдерживают в пределах 3 - 10% на сухое вещество.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

RU 2201422 C2

RU ?201422 C2

Свойства порошкообразных эмульсионных каучуков

№ п/п	Наименование показателей	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 10
1.	Вязкость по Муллиера по Мунни 10+4 (100°С)	124	80	92	83	77	79	60	130	115	72
2.	Прессование при 15°С в течение 1 мин, давл. 19,3 кПа	Рассыпается	Слипается	Слипается	Слипается	Слипается	Слипается	Слипается	Рассыпается	Рассыпается	Слипается
3.	Прессование при 50°С	Слипается	Слипается	Слипается	Слипается	Слипается	Слипается	Слипается	Рассыпается	Слипается	Слипается
4.	Прессование при 100°С в течение 1 мин, давл. 19,3 кПа	Превращается в монолит	Превращается в монолит	Превращается в монолит	Превращается в монолит	Превращается в монолит	Превращается в монолит	Превращается в монолит	Не слипается	Слипается	Слипается
5.	Слеживаемость под нагрузкой 5,7 кПа в течение 15 час	Не слеживается	Не слеживается	Не слеживается	Не слеживается	Не слеживается	Не слеживается	Слеживается	Не слеживается	Не слеживается	Не слеживается