



K I V O N A T

Eljárás (~~nagy mennyiségű kötött~~) akrilnitrilt tartalmazó
nitril-kaucsuk polimerizálására és visszanyerésére
STAMICARBON B.V., GELEEN, HOLLANDIA

A bejelentés napja: 1990. 11. 26.

Elsőbbsége: 1989. 11. 27. (07/441,284),
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

~~A találmány kiterjed nagy akril-nitril tartalmú
nitril-butadién gumik folyamatos eljárás során történő po-
limerizációjára és kinyerésére. Az akril-nitril és butadién
monomerek kopolimerizációjára több egymás után kapcsolt
reakcióedényt alkalmaznak. A kívánt végső kopolimer össze-
tétel kialakításához szükséges mennyiségű akril-nitrilt,
s ennek 1/6-1/3-át kitevő butadiént táplálnak az első reak-
cióedénybe, valamint legalább egy polimerizációs iniciá-
tort, a vizet és legalább egy emulgeálószeret; az első reak-
cióedényben a kívánt százalékos monomer konverzióig folya-
matosan kopolimerizálják az akril-nitril és butadién mono-
mereket; az első reakcióedényből folyamatosan továbbítják
a keletkező reakcióelegyet a második reakcióedénybe; a má-
sodik reakcióedénybe az el nem reagált monomerek közötti
(akril-nitril/butadién) 70-90/30-10 arány fenntartása ér-
dekében folyamatosan további butadién monomert adagolnak;
s a továbbiakban addig folytatják a kopolimerizálás, továb-~~

bitás valamint butadién adagolási lépéseket, míg a meghatározott végső kopolimer összetétel és a kívánt konverzió eléréséhez szükséges össz-butadién mennyiséget el nem érik. Legalább 3 reakcióedényt alkalmaznak. ~~A találmány ezerinti eljárással jobb mechanikai tulajdonságu, s jobb környezeti ellenállóképességgel rendelkező NBR gumik állíthatók elő.~~

W

7647/90

53.009/DE

S.B.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON: 156-3733

59708/91

59708

ÖZZÉTÉTELI
PÁLDÁNY

A

NS20⁵

C08F 236/06

C08F 2/22

Eljárás (~~nagy mennyiségű kötött~~) akril^Tnitritl tartalmazó
nitril-kaucsuk polimerizálására és (~~vissze~~^{ki}nyerésére

STAMICARBON B.V., GELEEN, HOLLANDIA

Feltaláló: LIGHTSEY John William, BATON ROUGE LA.,
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1990. 11. 26.

Elsőbbsége: 1989. 11. 27. (07/441,284),

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány szerinti eljárás akril-nitril és butadién monomerek szabad gyökös, emulziós polimerizációját valósítja meg folytonos rendszerben, nagy kötött akril-nitril tartalmu kopolimer kialakításával. A találmány tárgya tehát

folytonos polimerizációs eljárás, melynek során előre meghatározott mennyiségű butadiént adunk a rendszerhez a polimerizációs eljárás egy meghatározott szakaszában, és így előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező nitril-butadién kaucsukot állítunk elő.

A nitril-butadién kaucsuk, melyet nitrilkaucsuknak is neveznek, s NBR-ként jelölnek, a szintetikus kaucsukok egy fajtája, melyet akril-nitril és butadién monomerek kopolimerizációjával állítanak elő. Az akril-nitril-tartalom révén az NBR kaucsukok igen ellenállók üzemanyagokkal, olajokkal és egyéb nem-poláros anyagokkal szemben. Éppen ezért, a nagy akril-nitril-tartalmu kaucsukokat gyakran az olajkitermelő berendezések alkatrészeiként, üzemanyag tartályok béléséeként, üzemanyag tömlőként, tömítőgyűrűként, s egyéb hasonló felhasználásra alkalmazzák. Az ilyen felhasználásra alkalmas NBR kaucsukok általában 40-50 t% akril-nitrilt tartalmaznak. Az ilyen típusu NBR kaucsukokat hagyományosan szakaszos vagy folyamatos emulziós polimerizációs eljárásokkal állítják elő.

Az NBR kaucsukok akril-nitril-tartalmát két tényező miatt legfeljebb 50 t%-ig növelhetjük. Az első korlátozó tényező a termoplaszticitás, a növekvő akril-nitril-tartalommal párhuzamosan nő a kaucsuk termoplasztikus jellege, s ez csökkenti a polimer feldolgozhatóságát a kicsapás, mosás, szárítás során. A másik fontos tényező az akril-nitril-butadién jelenlétében megfigyelhető polimerizációs képessé-

gével függ össze, mivel a butadién reakcióképessége kb. tízszer nagyobb, mint az akril-nitrilé (butadiénre $r = 0,3-0,4$, míg akril-nitrilre $r = 0,02 - 0,03$). Az akrilnitrilre bemutatott nullához közeli érték egyben azt is jelzi, hogy butadién jelenlétében az akril-nitril nem homopolimerizálódik jelentős mértékben. A jelenségről további információk találhatóak a következő irodalmi helyen: 'Rubber Chemistry and Technology, 37 (2), 46-106 (1964).

Akril-nitril és butadién tartalmu azeotróp elegyek kopolimerizációja ismert eljárás, s az akril-nitril monomerek kisebb reagálóképessége miatt közepes akril-nitril tartalmu NBR kaucsukok előállítására alkalmas. Az azeotróp összetételnél nagyobb (a hőmérséklettől függően 37-42 t% akril-nitril) akril-nitril-tartalmu kopolimer úgy állítható elő, ha a kiindulási elegyben aránytalanul nagyobb akril-nitril-tartalmat alkalmazunk. Az 1. táblázatban egyes kopolimer akril-nitril-tartalmakhoz megadjuk a kialakításukhoz szükséges kiindulási összetételeket.

1. táblázat

akril-nitril kötött monomer töltet (t%)	butadién monomer töltet (t%)	a kopolimerben akril-nitril (t %)
60	40	46
70	30	48
80	20	50
90	10	54
95	5	60
97	3	70
98	2	80

Az ismert, hagyományos, szakaszos üzemű kopolimerizációs eljárások során a monomerekből általában előre meghatározott mennyiségeket töltenek a reaktoredénybe. Az egyes monomerek mennyiségét az előállítandó kopolimer összetételét figyelembe véve empirikusan határozzák meg. Ilyen empirikus adatokat foglaltunk össze az 1. táblázatban, s ilyen összefüggések találhatók a már idézett 'Rubber Chemistry and Technology'-beli cikkben, illetve más ismert irodalmi forrásokban.

A szakaszos üzemű reaktorba a monomereken kívül vizet is adagolnak, valamint egy vagy több emulgeálószer, ezek feladata, hogy a monomereket micellák formájában emul-

zióban tartásuk. A polimerizáció megindítása az ismert redox vagy peroxid iniciátorok adagolásával történik. A polimerek megfelelő tulajdonságainak kialakítására például a viszkozitás csökkentésére esetenként egyéb anyagokat is alkalmaznak, mint például merkaptánok illetve elektrolitok. Ily módon a polimerizáció után kopolimer kaucsuk állítható elő.

Azonban a hagyományos szakaszos eljárással előállított nagy akril-nitril-tartalmu kopolimerek kedvezőtlen tulajdonságokkal is rendelkeznek. A kedvezőtlen tulajdonságok egy része a szakaszos üzemmód ismert, mindenkori velejárója, ilyen például a hosszú üzemleállítási idő, az alacsony monomer konverzió és a kis reakcióképességi arány, ezeken túlmenően a nagy akril-nitril-tartalmu kopolimerek számos sajátosságos, s előnytelen tulajdonsággal rendelkeznek, ilyen például a gyenge környezeti ellenállóképesség is. Ezek az előnytelen tulajdonságok a butadién és az akril-nitril igen eltérő homopolimerizációs reakcióképességéből származtathatók, az előzőekben idézett adatok értelmében nagyságrendi eltérés van a két anyag reakcióképességi arányában. A monomer konverzió és a maximális reakció sebesség értékek például csökkennek, amennyiben a hagyományos szakaszos üzemi működtetésnél a beadagolt butadién mennyiségét csökkentik. A betöltött butadién mennyiségét szándékosan csökkentik, hogy ennek révén is nőjön a kezdeti akril-nitril/butadién arány, s egyben nőjön a kopolimer kötött akril-nitril tartalma, mint ez az 1. táblázatból látható. A butadién fogyása közel ekvivalens

az akril-nitril fogyásával. Ahogy a butadién elfogy a rendszerből, a gyors kopolimerizációt felváltja az akril-nitril-lassu homopolimerizációja. Ez a polimerizáció egészét mintegy leállítja. A hasznos kopolimerizáció leállításával jellemezhető konverzió határértéke körülbelül az össz-butadién töltet tömegszázalék értékének kétszerese lehet.

A kedvezőtlen szilárdsági és a környezeti hatásokkal szembeni ellenállóképességi tulajdonságok a butadién töltet elhasználódása nyomán a monomer arány változása miatt jelentkezhetnek. A hagyományos szakaszos eljárás során a monomer arány változása a kopolimerben állandóan változó monomer eloszlást eredményez. A kopolimer nem egyenletes monomer eloszlása azokat a fizikai tulajdonságokat rontja, melyek a szerkezet egyöntetűségével összefüggnek, ilyen például a szakítószilárdság vagy az oldószer illetve üzemanyag átteresztőképesség.

A hagyományos szakaszos eljárással együttjáró problémák leküzdését oly módon kíséreltük meg, hogy a szükséges butadién mennyiségét diszkrét adagokra osztottuk, s ezeket az adagokat a monomer konverziójától függő, előre meghatározott időpontokban adagoltuk a polimerhez. Az ilyen lépcsőzetes adagolású szakaszos eljárás kezdetén egy, a kívánt akril-nitril/butadién konverzió eléréséhez szükséges összmennyiségnél kevesebb kiindulási butadiént töltünk a reaktorba. Ehhez adjuk az akril-nitril monomer teljes mennyiségét, valamint az egyéb szükséges reagenseket. A visszamaradó

butadién mennyiséget egy vagy több lépcsőben adjuk a rendszerhez, úgy, hogy az egyes lépcsőkben adott butadién mennyisége ne legyen nagyobb, mint a kopolimerben és a monomer keverékben kívánt akril-nitril/butadién arány eléréséhez szükséges mennyiség.

A szakaszos eljárással előállított nagy kötött akril-nitril tartalmu kopolimerek nem rendelkeznek megfelelő ellenállóképességgel üzemanyagokkal, olajokkal és egyéb anyagokkal szemben, s szilárdságuk sem kielégítő. Az 5. táblázatban két különböző szakaszos eljárással előállított kopolimer tulajdonságait tüntettük fel. A kopolimerek szakítószilárdsága 13,79 MPa (2000 psi) alatt maradt, üzemanyagba merítve az üzemanyag típusától és polimerizáció módjától függően eltérő mértékű, 16,1-40,5 % tartományba eső duzzadást mértünk. Az üzemanyagba merítés következtében fellépő szakítószilárdság csökkenés 28,3-51,8 % közötti volt.

Bár az itt feltüntetett polimer tulajdonságok bizonyos esetekben megfelelnek az ipari kívánalmaknak, ugyanakkor nagyobb szakítószilárdságú és jobb környezeti ellenállóképességű NBR gumi kialakítása szükséges és kívánatos. Ez különösen igaz azokban az esetekben, ahol az NBR gumiterméket fizikai igénybevétel éri, és a termék rutinszerűen érintkezik üzemanyagokkal, olajokkal, és egyéb károsan befolyásoló anyagokkal.

NBR kaucsuk előállítására ismertek folyamatos eljárások is. Egy ilyen eljárást vizsgálnak eltérő szempontok

alapján az US-A-3 600 349 és US-A-3 730 928 sz. USA-beli szabadalmi leírások. Ezek a szabadalmi leírások egy, a polimerizáció fokát szabályozó módszert ismertetnek, mellyel az előre meghatározott végpontban egyenletesebb konverzió valósítható meg. A módszerrel NBR típusu kopolimerek is előállíthatók. Ugyanakkor az említett két szabadalmi leírás értelmében előállított akril-nitril/butadién kopolimerek nem rendelkeznek az előzőekben leírt, kívánatos szilárdsági és ellenállóképességi tulajdonságok eléréséhez szükséges monomer eloszlással.

A latexből való nitrilkaucsuk kinyerésre ismertek folyamatos eljárások, de a hagyományos kinyerési eljárások nem alkalmasak nagy kötött akril-nitril tartalmu NBR kaucsukok kinyerésére. A kaucsuk termoplasztikus tulajdonsága a szárítási lépés során irreverzibilis agglomerálódást eredményez, s ez meggátolja a kaucsuk folyamatos áramlását a rendszerben. A kaucsuk agglomerálódás elkerüléséhez a kinyerési eljárás módosítása szükséges.

A hagyományos nitrilkaucsuk előállító eljárások, legyen akár szakaszos üzemű, akár folyamatos eljárásról is szó, nem állítanak elő olyan nagy (45-50 %) akril-nitril-tartalmu s megfelelő NBR kaucsukot, amely a kívánt mértékben ellenáll üzemanyagoknak, olajoknak és egyéb anyagoknak, valamint a kívánt mechanikai tulajdonságokkal is rendelkezik. Ezeket és még más problémát segít leküzdeni a találmány szerinti eljárás.

A találmány célja folyamatos eljárás nagy kötött akril-nitril-tartalmu nitrilkaucsuk polimerizálására és kinyerésére.

A találmány célkitűzése olyan eljárás kialakítása, mely lehetővé teszi üzemanyagoknak, olajoknak és egyéb anyagoknak jobban ellenálló NBR gumi előállítását.

A találmány további célkitűzése olyan eljárás kialakítása, mely lehetővé teszi jobb mechanikai tulajdonságu NBR gumik előállítását.

A találmány további célkitűzései, előnyei és jellemzői a további ismertetés és példák nyomán még jobban kirajzolódnak.

A találmány kiterjed nitril-butadién gumik folyamatos eljárás során történő polimerizációjára és kinyerésére. Az akril-nitril és butadién monomerek polimerizációjára több egymás után kapcsolt reaktoredényt alkalmazunk. A kívánt végösső kopolimer összetételének kialakításához szükséges mennyiségű akril-nitrilt, ennek $1/6 - 1/3$ -át kitevő butadiént táplálunk folyamatosan az első reakcióedénybe, s ehhez adagoljuk a polimerizáció iniciálására szolgáló anyagot, valamint vizet és legalább egy féle emulgeálószeret. A monomerek az első reakcióedényben a kívánt stacionárius konverzió arányig kopolimerizálódnak.

A kopolimerből, monomerekből és egyéb anyagokból álló elegyet folyamatosan a második reakcióedénybe továbbítjuk, ahová további, a kiindulási monomerek arányának fenntar-

tására alkalmas arányu monomereket, kb. 70-90 rész akril-nitril és 30-10 rész butadiént táplálunk be folyamatosan. A kopolimerizálás, újabb reakcióedénybe való átszállítás és butadién adagolás lépéseit ismételjük mindaddig, míg a kívánt monomer arányu kopolimer előállításához szükséges összbutadién mennyiséget hozzá nem adtuk a rendszerhez.

A keletkező latex kopolimer folyamatosan keverhető legalább egy antioxidánszal, majd megfelelő keverés mellett, mely meggátolja a kopolimer agglomerálását, a koaguláló, majd mosó reakcióedénybe vezetjük. A kinyert nedves kaucsukot folyamatosan a végső vitzelenítő berendezésbe tápláljuk, pelletizáljuk, előnyösen tapadásgátlószerrel vonjuk be, szárítószalagon szárítjuk, majd bálázzuk. A tapadásgátlószer mennyiségét és az alkalmazott nyomás értékét úgy választjuk meg, hogy morzsolható bálákat kapjunk. Ezt az eljárást és a tapadásgátló bevonószer készítmény összetételét részleteiben leirtuk az 1989. november 9-én benyújtott 07/435,198 sz. USA-beli szabadalmi leírásban.

A találmány folyamatos eljárást ajánl nagy kötött akril-nitril-tartalmu NBR gumik polimerizációs előállítására és kinyerésére. A találmány szerinti polimerizációs eljárás az NBR gumit alkotó akril-nitril és butadién monomerek kopolimerizációjára több egymás után kapcsolt reakcióedényt alkalmaz. Az ilyen reakcióedények általánosan ismertek és megfelelnek az egyéb folytonos polimerizációs eljárás során alkalmazottaknak. A találmány szerint megvalósított folyto-

nos kinyerési eljárás során az egyéb folytonos kinyerési technológiákhoz hasonlóan koaguláltató-, mosó-, víztelenítő-, szárító- és bálázó berendezéseket használunk, s a technológiai sorba elválasztó anyagot tartalmazó bevonószert adagolását is beépítjük. A tapadásgátlószer lehetővé teszi a nagy akril-nitril-tartalmu NBR kaucsukok folyamatos szárítását anélkül, hogy a morzsakaucsuk agglomerálna. A tapadásgátlószer egyben lehetővé teszi a jobb feldolgozhatóságú morzsolható bálák kialakítását.

A találmány szerinti eljárás során a kívánt kopolimer összetétel alapján meghatározzuk az akril-nitril és butadién monomerek szükséges mennyiségét. Ez a meghatározás történhet empirikus úton, vagy szakirodalmi adatok alapján (pl. 1. táblázat). Az előzőekben leírt kívánt tulajdonságokkal rendelkező NBR gumi előállítására a 45-55 t% akril-nitrilt tartalmazó kompozíciók alkalmasak, előnyös a kb. 50 t% akril-nitrilt tartalmazó kompozíció. Például egy 49 t% akril-nitrilt tartalmazó kopolimer előállítására a 75 t% akril-nitrilt és 25 t% butadiént tartalmazó monomer elegy alkalmazható.

A kívánt összetétel eléréséhez szükséges monomerek mennyiségének meghatározása után a reagenseket folyamatosan tápláljuk az első reakcióedénybe. Az első reakcióedénybe táplált reagens magában foglalja a kívánt monomer arány és a kopolimer összetétel biztosításához szükséges összes akril-nitril monomert és a butadién monomer egy részét, vala-

mint az emulgeálószer és az iniciátor vegyületet. Emulgeálószerként alkalmazhatunk például zsírsavakat és gyantasavakat tartalmazó szappan keverékeket, alkil-szulfonát szappanokat, s oligomer naftén szappanokat. A találmány szerinti eljárásban egyéb emulgeálószer is használható. A polimerizáció iniciálására termikus- és redox típusú iniciátorokat használhatunk, az előbbi csoportba tartozik a kálium-perszulfát, dialkil-peroxidok és azovegyületek, az utóbbi csoportba: alkil-hidroperoxidokhoz hidrogén kötéssel kapcsolt vasszulfát valamint egy megfelelő redukálószer. Szerves hidroperoxidként diizopropil-benzol-, p-mentán- és pinán-hidroperoxid jöhet számításba, a nátrium-formaldehid-szulfoxilát pedig megfelelő redukálószer. Szükség esetén egyéb reagensek szintén betáplálhatók az első reakcióedénybe.

Az első reakcióedénybe táplált butadién monomer mennyisége (rész) előnyösen kb. a felhasznált akril-nitril mennyiségének negyede + 10 % butadién. Így a kiindulási keverékben az akril-nitril/butadién arány 80:20 + 10 %.

A monomereket és egyéb reagenseket folyamatosan tápláljuk az első reakcióedénybe, ahol szabadgyökös emulzió polimerizáció játszódik le és latex képződik. Az első tartályban a reakciósebességet elsősorban az iniciátor koncentrációja, valamint a hőmérséklet szabályozza, stacionárius állapot alakul ki, melyet a kopolimerré alakuló monomerek részleges konverziója jellemez. Amennyiben az akril-nitril/butadién monomer arány 50/50 és 90/10 között van, a butadién monomer tízszeres reakcióképessége miatt a monomer összetétel kis mértékben szintén befolyásolja a reak-

ciósebességet és a konverziót. A betáplált butadién elhasználódásával párhuzamosan a reakciósebesség egyre erősebben függ a monomer összetételtől és ahogy az akril-nitril/butadién arány nő, meghaladja a 90/10 értéket, a reakciósebesség egyre csökken. Ennek ellenére, az előirányzott monomer arány tartományban (akril-nitril/butadién 70/30-90/10) a monomer arány nem válik sebesség-meghatározó tényezővé. A szakemberek számára ismert módon egyéb tényezők, mint az alkalmazott emulgeálószer típusa és mennyisége, vagy a szerves hidroperoxid típusa szintén befolyásolják a reakciósebességet és a konverziót. Ezeket a tényezőket általában állandó értéken tartjuk, így ezek nem befolyásolják a reakciósebesség szabályozását.

A találmány szerinti eljárásban a kívánt konverzió és kopolimer összetétel eléréséhez még szükséges butadién mennyiségét folyamatosan adagoljuk a latexhez a második vagy további reakcióedényben. Az egyes tartályokba táplált butadién monomer mennyisége elegendő ahhoz, hogy az akril-nitril/butadién monomer arányt a stacionárius szinten tartsa, tervezetten a $80:20 \pm 10\%$ tartományban. Megállapítottuk, hogy a találmány szerinti eljárásban a kívánt tulajdonságu, állandó összetételű kopolimer kialakításához legalább két, előnyösen legalább három, s még előnyösebb esetben legalább öt tartályt kell alkalmazni. A 2. táblázatban a találmány szerinti eljárás egy megvalósítása illusztrálására egy öt-tartályos 85/15 állandó akril-nitril/butadién aránnyal üzemelő rendszer paramétereit adjuk meg.

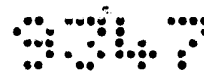
II. táblázat

Reaktor szám	Lépcsős betáplálás		Összbetáplálás		Kilépő		AN betáplá- lás (%)	AN kilé- pés (%)	Kon- ver- zió (%)
	AN	BD	AN	BD	AN	BD			
1	57,6	16,75	57,6	16,75	49,6	8,8	77,5	85,0	16
2	0	6,59	49,6	15,34	41,6	7,3	76,4	85,0	16
3	0	6,59	41,6	13,93	33,6	5,9	74,9	85,0	16
4	0	6,59	33,6	12,52	25,6	4,5	72,9	85,0	16
5	0	6,59	25,6	11,11	17,6	3,1	69,7	85,0	16
Összesen:		57,6	43,11						

AN = akril-nitril

BD = butadién

14



A lépcsőzetesen adagolt butadién adagok azonos vagy eltérő mennyiségűek is lehetnek, azzal a megkötéssel, hogy a reakcióedényben a 80:20 monomer arányt fenn kell tartani. A végtermékként keletkező kopolimer tulajdonságait nem befolyásolja, hogy a butadién részleteket azonos vagy különböző adagokban adagoltuk. Az összes adagolt butadién mennyisége nem haladhatja meg a kívánt konverzió illetve végtermék kopolimer összetételéhez szükséges mennyiséget.

Miután az utolsó reakcióedényben az utolsó butadién részletet a latexhez adtuk és a polimerizáció elérte a kívánt végső konverziót, megfelelő leállítószert, például nátrium-dimetil-ditio-karbamátot adunk a rendszerhez, hogy a polimerizációt leállítsuk. Megállapítottuk, hogy amennyiben a monomer/kopolimer konverzió fok meghaladja a 90 %-ot, a keletkező polimer feldolgozhatósága a megnövekedett viszkozitás következtében romlik. A polimer metil-etil-ketonban való oldhatósága szintén csökken, ez is jelzi a gélesedést, a keresztkötések kialakulásának fokozódását. Éppen ezért előnyös a leállítószert adagolásának időzítése oly módon, hogy a monomer/kopolimer konverzió ne haladja meg a 90 %-ot. Ugyanakkor előnyös a legalább 75 %-os konverzió elérése, mert így a monomer felesleg eltávolítása nem szükséges.

A kopolimerizáció befejeztével a keletkező latexet eltávolítjuk az utolsó reakcióedényből, a reakcióba nem lépett monomert és egyéb illékony reagenseket az ismert módon vákuum desztillációval eltávolítjuk.

Ezt követően a latexhez folyamatos üzemben legalább egy antioxidánst keverünk, s az anyagot állandó keverés mellett, mellyel a kopolimer agglomerálódását gátoljuk, a koaguláló és mosó berendezésekbe továbbítjuk. Savas alumínium-szulfáttal, pH $3 \pm 0,5$ -on koaguláltatjuk a kopolimert, előnyösen 3-4 rész alumínium-szulfát/100 rész latex alkalmazása esetén sikerül a kaucsuk morzsa méretét és tapadosságát leginkább szabályozni. A tapadosság szabályozása azért szükséges, mert így csökkenthető a polimer rögök mosás alatti agglomerálódása a legeredményesebben. Annak ellenére, hogy a koaguláltatás megvalósítható csak savazással vagy más sók, például Ca-klorid alkalmazásával, ezeket az eljárásokat kevésbé alkalmazzák, mert alkalmazásukkor megnő a polimer rögök tapadossága és agglomerációs hajlama.

A kinyert nedves kaucsukot folyamatosan extruder típusu vitztelenítő berendezésbe tápláljuk, pelletizáljuk, felületét megosztó réteggel vonjuk be, s folyamatos szárító szalagra továbbítjuk. A bevonószer mennyiségét úgy szabályozzuk, hogy olyan morzsolható bálákat tudjunk kialakítani, melyek eléggé szilárdak a jó szállíthatósághoz, ugyanakkor könnyen feldolgozhatóak.

A találmány szerinti eljárással előállított NBR gumi jobb ellenállóképességgel és jobb szilárdsági tulajdonságokkal rendelkezik. Az alábbiakban ismertetendő összehasonlító vizsgálatokkal és példákkal a hagyományos eljárásokkal előállított NBR gumikkal összevetve a találmány

szerinti eljárással előállított NBR gumik előnyeit illusztráljuk, a kísérletek eredményeit az V. táblázatban foglaljuk össze. Az összehasonlító kísérletek során a III. táblázatban felsorolt reagenseket használjuk az ott megadott mennyiségi viszonyokban. A IV. táblázatban a kísérletek és példák technológiai paramétereit foglaltuk össze.

III. táblázat

(50 % kötött akril-nitrilt tartalmazó NBR gumik előállításához szükséges reagensek és mennyiségi viszonyaik)

Reagens	Mennyiségek	
	rész/100	rész
monomer		
viz	200	
elektrolit (KCl)	0-0,3	
redox pigment (nátrium-polinaftalinszulfonsav, EDTA)	0,15 - 0,20	
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	0,002 - 0,008	
nátron szappan, zsírsavak és gyantasavak		
oligomer naftalinszulfonátok keveréke	4,5	
merkaptán	0,6 - 0,9	
akril-nitril	lásd IV. táblázat	
butadién	lásd IV. táblázat	
szerves peroxidok		
(pinán hidroperoxid)	0,05	
gyors leállítószerek		
(nátrium-dietil-ditiokarbamát)	0,20 - 0,22	

A polimerizáció az összehasonlító vizsgálatok és példák mindegyikénél 10°C -on zajlott le.

A összehasonlító vizsgálat

A kísérlet során hagyományos szakaszos eljárást hajtottunk végre a III. táblázatban felsorolt reagensekkel és mennyiségi viszonyokkal. Egy lépcsőben 21 rész butadiént adtunk 54 rész akril-nitril monomerhez. Ez a butadién mennyiség 50,2 %-os konverzió eléréséhez volt elegendő, ez a 75 rész maximális konverziójához képest 2,4-szeres butadién felhasználást jelent. A polimerizáció leállítószerrel azután adagoltuk, hogy a butadién teljes mennyiségében elhasználódott és a kopolimerizáció leállt. A keletkező polimer 59,5 t% kötött akril-nitrilt tartalmaz. A kísérlet azt igazolja, hogy a hagyományos szakaszos eljárással is előállítható nagy kötött akril-nitril-tartalmu NBR gumi, azzal a megszorítással, hogy a monomer konverzió alacsony (a betöltött monomer 67 %-a), s a monomer arány igen eltérő.

B összehasonlító vizsgálat

A kísérlet során hagyományos szakaszos eljárást alkalmaztunk, amelyben 54 rész akril-nitril monomerhez 37 rész butadién monomert adtunk két lépcsőben. Induláskor 21 rész butadién monomert töltöttünk a reaktorba az akril-nitril monomer teljes mennyiségéhez. Az össz monomer 35 %-ának kopolimerré alakulásakor további 16 rész butadién

monomert adagoltunk. A butadién összmenyisége 73,3 %-os konverzió elérését tette lehetővé, ez a 91 rész maximális konverziójához képest kb. 2-szeres butadién felhasználást jelent. A polimerizáció leállítószert azután adagoltuk, hogy a butadién teljes mennyiségben elhasználódott és a kopolimerizáció leállt. Az előállított polimer 52,6 t% kötött akril-nitrilt tartalmaz. A kísérlet azt igazolja, hogy egy két lépcsős szakaszos eljárásban korlátozott mennyiségű butadiénnel nagy kötött akril-nitril tartalmu gumi állítható elő, módosított, növelt, a betáplált monomer 81 %-át jelentő konverzióval. Ugyanakkor a monomer arány a butadién teljes elhasználódása és az akril-nitril felesleg következtében még mindig igen eltérő.

C összehasonlító vizsgálat

A B kísérletnek megfelelően akril-nitrilt és butadiént kopolimerizáltunk, a polimerizációt 73,6 % maximális konverzióig vezettük, majd polimerizáció leállítót adagoltunk. Az előállított kopolimer kötött akril-nitril tartalma 54,9 % volt.

D összehasonlító vizsgálat

A szakaszos eljárás során 54 rész akril-nitrilhez 46 rész butadiént adunk 3 lépcsőben. Induláskor 21 rész butadién monomert töltöttünk az akril-nitril teljes mennyiségéhez a szakaszos reaktorba. Az össz monomer 35 %-ának

kopolimerizációja után 16 rész butadiént adtunk a reaktorba. Az össz monomer 65 %-ának átalakulását követően további 9 rész butadién monomert adagoltunk. A reakciót az össz butadién elhasználódása és a kopolimerizáció leállása előtt, a 85,2 %-os konverziónál leállítottuk. A kopolimer kötött akril-nitril tartalma 50,5 %. A kísérlet azt igazolja, hogy a három butadién adagolási lépcső előnyösebb a két butadién adagolási lépcsős eljárásnál, s így a butadién elhasználása nélkül, nagy monomer konverzióval állítható elő nagy kötött akril-nitril tartalmu polimer.

E összehasonlító vizsgálat

A kísérlet során 56 rész butadiénhez 4 lépcsőben összesen 43 rész butadién monomert adagoltunk. Az indulási butadién betáplálás 22 rész volt, majd az össz monomer 32 %-ának konverziója után újabb 8 rész butadiént adtunk a rendszerhez. Ezt követően az össz monomer 52 illetve 72 %-os konverziójánál további 7 illetve 6 rész butadiént adagoltunk. A polimerizációt a 81,9 %-os végső konverziónál állítottuk le. Ezzel a konverzióval 50,2 %-os kötött akril-nitril tartalmu kopolimert állítottunk elő.

F összehasonlító vizsgálat

Az E kísérletnek megfelelő mennyiségű akril-nitrilt és butadiént adagoltunk és polimerizáltunk. Az össz monomer 86,8 %-os konverziójával 50,6 %-os kötött akril-nitril tartalmu kopolimert állítottunk elő.

I. példa

Egy 5 reakciótartályos folyamatos eljárásban 56 rész akril-nitrilt és 20 rész butadiént töltöttünk folyamatosan az első reakció tartályba. Az első reakcióedényben 24 %-os stacionárius konverzió alakult ki. A második reakcióedénybe további 6 rész butadiént adagoltunk folyamatosan, a második reakcióedényben 40 %-os stacionárius konverzió alakult ki. A harmadik lépcsőben újabb 6 rész butadiént adagoltunk folyamatosan a harmadik reakcióedénybe, ahol 56 %-os stacionárius konverzió alakult ki. A 4. és 5. lépcsőkben további 6-6 rész butadién monomert adagoltunk folyamatosan a 4. és az 5. reakcióedénybe, ahol ezzel 72 illetve 82 %-os stacionárius konverziót tudunk fenntartani. Az utolsó reaktorból kilépve, a 82 %-os konverziónál állítottuk le a polimerizációt. A kötött akril-nitril tartalom 48,8 %.

Az eredményeket a IV. táblázatban foglaltuk össze.

Ahogy az V. táblázat adataiból látható, a folyamatos eljárással előállított NBR gumik szilárdsági tulajdonságai és környezeti ellenállóképessége lényegesen jobb, mint a szakaszos eljárásban előállítotté. Az 1. szakaszos reakcióban (D összehasonlító vizsgálat) a butadién monomert 3 lépcsőben adtuk ugyanahhoz az egyetlen reaktorhoz, miután a kitűzött konverziót elértük. A 2. eljárás szintén szaka-

szos eljárás, lépcsőzetes butadién monomer adagolással. A folytonos eljárás megjelölés a találmány szerinti NBR kopolimerizációra szolgáló folytonos eljárást jelöli, s megfelel az I. példának.

A találmány szerinti eljárás számos előnyét szemléltetik az V. táblázat adatai. Például a folyamatos eljárással előállított NBR szakító szilárdsága és rugalmassági modulusa lényegesen nagyobb, mint a két szakaszos eljárásban előállított NBR bármelyikéé. Ehhez hasonlóan a különböző olajba merítés következtében fellépő szakítószilárdság csökkenés lényegesen kisebb a folyamatos eljárással gyártottnál, mint a szakaszos eljárással előállítotttnál. Az olajok hatására bekövetkező duzzadás szintén kisebb a folyamatos eljárással előállítotttnál, s az olaj áteresztőképesség is lényegesen csökken.

IV. Táblázat

A kísérlet jele	Eljárás típusa	beadagolt akril-nitril (rész)	Beadagolt butadién/%-os konverzió a butadién adagolásakor reakcióelegy/adagolási lépés					Kötött akril-nitril %	Végső konverzió %	A maximális konverzió %-ban
			1	2	3	4	5			
A	szakaszos	54	21/1	-	-	-	-	59,5	50,2	75
B	szakaszos	54	21/0	16/35	-	-	-	52,6	73,3	91
C	szakaszos	54	21/0	16/35	-	-	-	54,9	73,6	91
D	szakaszos	54	21/0	16/35	9/65	-	-	50,5	85,2	100?
E	szakaszos	56	22/0	8/32	7/52	6/72	-	50,2	81,9	99
F	szakaszos	56	22/0	8/32	7/52	6/72	-	50,6	86,8	99
I	folyamatos	56	20/24	6/40	6/56	6/72	6/82	48,8	82,0	100

V. Táblázat

Polimer típus	szakaszos eljárás 1	szakaszos eljárás 2	folyamatos eljárás
<u>A polimer végtermék tulajdonságai</u>			
Kötött akril-nitril (% t/t)	46	47	47,2
Látszólagos Mooney viszkozitás	--1	45	48
Mn/1000	--	66,3	57,5
Mw/1000	--	312	273
M.W.D.	--	4,71	4,75
$M_z/10^6$	--	12,4	2,66
$M_{z+1}/10^6$	--	60,2	15,5
CMPD Mooney viszkozitás	58	49	70

1 "--" - a jellemző nem volt mérhető

Polimer típus	szakaszos eljárás 1	szakaszos eljárás 2	folyamatos eljárás
<u>Beégési tulajdonságok (270°F/132°C)</u>			
a minimum +5M ⁰ eléréséhez szükséges idő [min]	9,6	10,8	10,6
minimális nyomaték	20	15	23

Reográfias vizsgálat (Model OPR, 325°F (163°C), 30 perc)

Min. forgatónyomaték (in-1b)	5,9	3,7	5,7
Max. forgatónyomaték (in-1b)	81,3	79,0	99,3
T2, (min)	1,94	1,95	2,09
T90, (min)	6,29	4,77	7,70
nyomatékváltozás (in-1b/min)	15,0	23,2	14,6

V. táblázat folytatása

Polimer típus	szakaszos eljárás 1	szakaszos eljárás 2	folyamatos eljárás
<u>Vulkanizálás (325°F/163°C)</u>			
<u>Szakitószilárdság (psi/kPa)</u>			
15 min	1995; 13756	1859; 12818	2174; 14990
25 min	1952; 13459	1910; 13169	2271; 15659
<u>Megnyulás (%)</u>			
15 min	394	384	392
25 min	387	383	385
<u>Modulus (100 %)</u>			
15 min	717	585	750
25 min	733	624	795
<u>Modulus (300 %)</u>			
15 min	1546	1348	1661
25 min	1545	1408	1762
<u>FREON átteresztés (1B/ft/év, 1/2" cső)</u>			
	1,03	1,19	0,62
<u>Üzemanyagokkal szembeni ellenállóképesség vizsgálata</u>			
<u>Változások benzin/metanol elegybe mártás után (80/20 benzin/me-</u>			
<u>tanol, 70 óra, szobahőmérsékleten)</u>			
szakitószilárdság %-os változás	-59,6	-62,7	-60,8
megnyulás %-os változás	-36,6	-25,9	-29,6
térfogat %-os változás	40,5	33,8	33,4

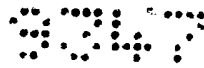
V. táblázat folytatás

Polimer típus	szakaszos eljárás 1	szakaszos eljárás 2	folyamatos eljárás
<u>Változások savas kémhatásu benzinbe merítés követően (70 óra, szobahőmérsékleten)</u>			
szakitószilárdság %-os változás	-43,0	-51,8	-44,6
megnyulás %-os változás	-20,9	-18,5	-11,9
térfogat %-os változás	28,6	23,8	25,9
<u>Változások B üzemanyagba merítés követően (70 óra, szobahőmérsékleten)</u>			
szakitószilárdság %-os változás	-28,3	-40,3	-25,0
megnyulás %-os változás	-10,4	-18,0	-8,7
térfogat %-os változás	16,5	16,1	9,6
<u>Változások C üzemanyagba merítést követően (70 óra, szobahőmérséklet)</u>			
szakitószilárdság %-os változás	-44,9	-51,8	-39,8
megnyulás %-os változás	-24,7	-24,7	-12,1
térfogat %-os változás	30,8	24,1	24,9
C üzemanyag átteresztőképesség (g/m/nap)	82,8	55,1	46,7

V. táblázat folytatás

Polimer típus	szakaszos eljárás 1	szakaszos eljárás 2	folyamatos eljárás
<u>Olajállóság (70 óra, 212°F/100°C)</u>			
<u>vátlozások 1.sz. olajbamerítés után</u>			
szakitószilárdság %-os változása	22,2	-4,5	-1,6
megnyulás %-os változása	-20,4	-24,9	-24,5
térfogat %-os változása	-5,1	-4,2	-5,1
<u>Változások a 3.sz. olajba merítés követően</u>			
szakitószilárdság %-os változása	6,3	0,2	-0,3
megnyulás %-os változása	-23,4	-16,8	-20,4
térfogat %-os változása	-0,4	0,7	-2,1
<u>Változások 70 órás kemencében végzett gyorsított öregedés után (125°C; 257°F)</u>			
szakitószilárdság %-os változása	13,5	7,8	7,0
megnyulás %-os változása	-31,6	-30,4	-38,0
<u>Változások 70 órás kemencében végzett gyorsított öregedés után 300°F (149°C)</u>			
szakitószilárdság %-os változása	3,8	-3,8	-7,5
megnyulás %-os változása	-70,7	-58,0	-79,5
hidegállóság vizsgálata határhőmérséklet (°F/°C)	-10,9 (-23,8)	-7,7(-22,0)	-7,2(-8,2)

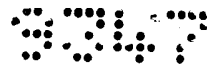
A találmány szerinti eljárást az előbbi példákban néhány megvalósítási mód körülményeinek megadásával jellemeztük, anélkül azonban, hogy ezzel a találmány körét korlátoztuk volna. A szakemberek számára magától értetődő, hogy számos módosítás hajtható végre, az igénypontok által meghatározott oltalmi körön belül.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Folyamatos eljárás meghatározott végső összetételű, nagy kötött akril-nitril-tartalmu akril-nitril/butadién kopolimerek polimerizációjára, azzal jellemezve, hogy a latex előállításához az első reakcióedénybe folyamatosan adagoljuk az akril-nitril és a betöltött akril-nitril 1/6-1/3-ának megfelelő butadién monomert, valamint legalább egy polimerizációs iniciátort, a vizet és legalább egy emulgeálószeret; az első reakcióedényben az első reakcióedényre meghatározott, kivánt százalékos monomer konverzióig folyamatosan kopolimerizáljuk az akril-nitril és butadién monomereket; az első reakcióedényből folyamatosan továbbítjuk a keletkező reakcióelegyet a második reakcióedénybe; a második reakcióedénybe az el nem reagált monomerek közötti (akril-nitril/butadién) 70-90/30-10 arány fenntartása érdekében folyamatosan további butadién monomert adagolunk; s a továbbiakban addig folytatjuk a kopolimerizálást, továbbítás valamint butadién adagolási lépéseket, míg a meghatározott végső kopolimer összetételt és a kivánt konverzió eléréséhez szükséges össz-butadién mennyiséget el nem érjük.

2. Az 1. igénypont szerinti folyamatos eljárás, azzal jellemezve, hogy az első reakcióedénybe adagolt butadién mennyisége kb. a betöltött akril-nitril monomer mennyiségének az 1/4 része.



3. Az 1. vagy 2. igénypontok bármelyike szerinti folyamatos eljárás, azzal jellemezve, hogy a további butadién monomer mennyiségekkel fenntartjuk a 70-90 rész akril-nitril: 30-10 rész butadién monomer arányt.

4. Az 1.-3. igénypontok bármelyike szerinti folyamatos eljárás, azzal jellemezve, hogy legalább 3 reakcióedényt alkalmazunk.

5. Az 1.-4. igénypontok bármelyike szerinti folyamatos eljárás, azzal jellemezve, hogy az össz-monomer legfeljebb 90 %-os konverziójakor a rendszerhez polimerizáció leállítószert adagolunk.

6. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti folyamatos eljárás, azzal jellemezve, hogy a polimer latex koaguláltatását savas, sótartalmú vizes oldatokkal végezzük, s így feldolgozható polimer rögöket nyerünk ki.

7. A 6. igénypont szerinti folyamatos eljárás, azzal jellemezve, hogy az eljárás során a kaucsukot szárítás és bálázás előtt először vizztelenítjük, pelletizáljuk és megosztó, tapadásgátló réteggel vonjuk be.

8. Nagy kötött akril-nitril-tartalmú nitril/butadién kaucsuk (NBR), azzal jellemezve, hogy az 1.-7. igénypontok bármelyike szerinti folyamatos eljárással állítjuk elő.

*3000-as rajzi vállalat
Kékesy Róza*

A meghatalmazott:

S.B.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZJÁRVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON: 152-8733