

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201892825** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.06.30

(22) Дата подачи заявки
2018.12.27

(51) Int. Cl. *C08G 63/12* (2006.01)
C08L 13/02 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)
C09J 113/02 (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01)
C08L 9/10 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)

(54) СШИВАЮЩИЙ КАРБОКСИЛИРУЮЩИЙ СОМОНОМЕР, ЛАТЕКС, ПОЛУЧЕННЫЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДАННОГО СОМОНОМЕРА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ДАННОГО ЛАТЕКСА

(96) **2018000172 (RU) 2018.12.27**

(71) Заявитель:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (RU)**

(72) Изобретатель:
Ляпун Денис Викторович (RU)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения карбоксилированных латексов, включающему взаимодействие 20-40 мас.ч. сопряженного диена, 50-70 мас.ч. мономера виниларилового ряда, 0,5-5 мас.ч. сшивающего карбоксиллирующего сомономера в присутствии воды, эмульгаторов, регулятора молекулярной массы и окислительно-восстановительной иницирующей системы, отличающемся тем, что применяемый сшивающий карбоксиллирующий сомономер имеет как минимум три ненасыщенные связи, причем указанные ненасыщенные связи не являются кумулированными, т.е. каждая ненасыщенная связь в цепи отделена от другой ненасыщенной связи как минимум одной насыщенной связью. Полученные карбоксилированные латексы применяют в производстве напольных и ковровых покрытий, а именно для аппретирования ворса в основе нетканого полотна и склеивания данного полотна с подложкой. Технический результат - получение карбоксилированных латексов, отличающихся повышенной механической прочностью пленок и высокими адгезионными свойствами. Композиции на основе данного латекса обеспечивают высокую прочность закрепления пучков ворса в основе нетканого полотна и повышенную устойчивость к расслоению подложки и несущего ворсового слоя ковровых и напольных покрытий.

A1

201892825

201892825

A1

**СШИВАЮЩИЙ КАРБОКСИЛИРУЮЩИЙ СОМОНОМЕР, ЛАТЕКС, ПОЛУЧЕННЫЙ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ДАННОГО СОМОНОМЕРА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И КЛЕЕВАЯ
КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ДАННОГО ЛАТЕКСА**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу получения карбоксилированных латексов, применяемых в производстве напольных и ковровых покрытий, а именно для аппретирования ворса в основе нетканого полотна и склеивания данного полотна с подложкой. Также настоящее изобретение относится к сшивающему карбоксилирующему сомономеру, карбоксилированным латексам, полученным с применением данного сомономера. Еще в одном своем аспекте настоящее изобретение относится к клеевым композициям на основе указанных латексов.

Уровень техники

Из патента RU2598440 известны композиции покрытия, включающие в себя латексные эмульсии и масляные гидроксилфункциональные привитые полиольные сополимеры. В некоторых вариантах осуществления изобретения композицию покрытия получают способом, включающим в себя стадии: а) получения латексной эмульсии по способу, включающему в себя образование эмульсии этиленненасыщенного мономера, и реакцию эмульсии мономера с инициатором с образованием латексной эмульсии, б) получения масляного гидроксилфункционального привитого сополимера по способу, включающему в себя реакцию эпоксицированного растительного масла с гидроксилфункциональным материалом в присутствии кислотного катализатора с образованием масляного гидроксилфункционального полиола, и реакцию масляного гидроксилфункционального полиола с этиленненасыщенным мономерным компонентом в присутствии инициатора с образованием масляного гидроксилфункционального привитого полиольного сополимера, и с) смешивания латексной эмульсии и сшивающего агента, затем добавления масляного гидроксилфункционального привитого сополимера с образованием композиции для покрытия.

Недостатком данного способа является дополнительная стадия введения сшивающего агента в уже готовую латексную эмульсию, а

также необходимость проведения двух параллельных реакций полимеризации с последующим смешиванием, что сопряжено с усложнением аппаратного оформления процесса и технологической схемы в целом.

В патенте RU2609010 описан способ получения водных дисперсий виниловых полимеров, который включает: (1) первую стадию полимеризации, включающую: (1а) приготовление эмульсии (1А) в воде первой смеси мономеров (1а1), поверхностно-активного вещества (1а2) и водорастворимой неорганической соли (1а3), причем первая смесь мономеров (1а1) содержит: 1) мономеры с функциональной группой карбоновой кислоты, 2) необязательно, сшивающие мономеры, отличные от 1; 3) виниловые мономеры, отличные от 1) и 2); и 4) необязательно, агенты передачи цепи; (2) вторую стадию полимеризации, включающую: (2а) введение в дисперсию 1В второй смеси мономеров (2а1), содержащей: 1) мономеры, выбранные из той же группы, что и для первой смеси мономеров (1а1), 2) необязательно, мономеры (2а2), содержащие 2 или более этиленненасыщенных групп для предварительной поперечной сшивки, предпочтительно в количестве менее 2% мас., причем мономеры с функциональной группой карбоновой кислоты во второй смеси мономеров присутствуют в таком количестве, что кислотное число полученного второго полимера меньше 23 мг КОН/г, и при этом количество смеси мономеров (2а1) составляет от 10 до 90% мас. от общей массы смесей мономеров (1а1) плюс (2а1), (2б) полимеризацию второй смеси мономеров (2а1) с получением полимера второй стадии в первой дисперсии частиц (1В) с получением дисперсии мультифазных частиц (2В), (3) необязательно, гидропластификацию дисперсии мультифазных частиц (2В) путем добавления основания, предпочтительно летучего основания, до рН от 6,5 до 10, предпочтительно 9, (4) необязательно, добавление отдельного сшивающего агента для взаимодействия со сшивающими мономерами в смесях мономеров (1а1) или (2а1) или с ненасыщенными группами (2а2).

Недостатком данного способа является использование большого числа компонентов для сшивки и карбоксилирования продуктов, что усложняет аппаратное оформление процесса. Кроме того, описанный

процесс предполагает подачу всего количества компонентов сразу, что может привести к повышенному образованию коагулюма.

В заявке GB1182243 описано ковровое покрытие, получаемое с применением водной композиции, содержащей латекс карбоксилированного синтетического эластомера и связующего агента соединения циркония, способного реагировать с карбоксильными группами в эластомере и способствовать отверждению композиции. Синтетический эластомер может быть полимером, полученным из сопряженного диолефина, имеющего от 4 до 6 атомов углерода, например, бутадиена и одного или нескольких других альфа-, бета-этиленненасыщенных соединений, по меньшей мере один из которых содержит присоединенную карбоксильную группу, например, основанных на бутадие-стироле или бутадие-акрилонитриле с итаконовой, акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой, коричной, винилакриловой, этакриловой кислотой. Сшивающий агент может представлять собой сложную соль циркония, такую как цирконилкарбонат аммония или бикарбонат, с различными соотношениями аммония и цирконильных групп, вместе с оксидом цинка или донором аммония. В состав могут быть включены крахмал, наполнители, такие как глины, оксид алюминия и карбонат кальция, поверхностно-активные агенты, катализаторы, модификаторы молекулярной массы, антиоксиданты.

Однако использование солей циркония в качестве сшивающего агента отрицательно сказывается на экологических качествах продукции. Кроме того, использование растворимых неорганических солей может отрицательно сказываться на агрегативной устойчивости латекса, снижая его способность к хранению и транспортировке.

В патенте RU2642063 раскрыты сложные полиэфиры и содержащие их покрытия. А именно, описан сложный полиэфир, полученный из смеси реагентов, включающей: а) ароматическую монокислоту, где ароматическая монокислота составляет от 25 до 60 мас.% при расчете на совокупную массу реагентов; б) поликислоту, где поликислота включает менее чем 90 мол.% изофталевой кислоты; и с) полиол, содержащий по меньшей мере 3 гидроксильные группы. Также описана композиция покрытия, содержащая: а) сложный

полиэфир, полученный из смеси реагентов, включающей: 1) ароматическую монокислоту, где ароматическая монокислота составляет от 25 до 60 мас. % при расчете на совокупную массу реагентов; 2) поликислоту, где поликислота включает менее чем 90 мол. % изофталевой кислоты; и 3) полиол, содержащий по меньшей мере 3 гидроксильные группы, где смесь реагентов содержит менее 1000 ч./млн. неароматической монокислоты и б) шиватель.

Изобретение, раскрытое в патенте RU2609261, относится к сложным полиэфирполиолам на основе ароматических дикарбоновых кислот, а также их применению для получения жестких пенополиуретанов. Описан сложный полиэфирполиол, содержащий продукт этерификации а) от 10 до 70 мол. % композиции дикарбоновых кислот, содержащей: а1) до величины от 50 до 100 мол. %, в пересчете на композицию дикарбоновых кислот а), ароматической дикарбоновой кислоты или смеси ароматических дикарбоновых кислот, а2) до величины от 0 до 50 мол. %, в пересчете на композицию дикарбоновых кислот а), одной или нескольких алифатических дикарбоновых кислот; б) от 2 до 30 мол. % одной или нескольких жирных кислот и/или производных жирных кислот; с) от 10 до 70 мол. % одного или нескольких алифатических или циклоалифатических диолов с числом атомов углерода от 2 до 18 или алкоксилатов этих диолов; д) от 2 до 50 мол. % простого полиэфирспирта с функциональностью больше или равной 2, полученного в результате алкоксилирования полиола е) с функциональностью больше или равной 2; причем мол. % компонентов от а) до д) дают в сумме 100% и причем в расчете на 1 кг сложного полиэфирполиола вступают во взаимодействие по меньшей мере 500 ммоль, предпочтительно по меньшей мере 800 ммоль полиолов д), отличающийся тем, что простой полиэфирспирт д) с функциональностью больше или равной 2 получают в результате взаимодействия полиола е) с функциональностью больше или равной 2 с этиленоксидом.

Тем не менее, в обоих случаях использование кислот в свободном виде требует применения каталитических систем (различные катализаторы этерификации, например неорганические кислоты) и особых условий синтеза, вследствие чего существенно

возрастают энергозатраты и усложняется технологическая схема процесса.

В заявке GB1143974 описано связующее для пигментного покрытия, состоящее из производного поливинилового спирта, содержащего карбоксильную группу. Связующее представляет собой макромолекулярный полимер, от 3 до 60 мол. % звеньев которого имеют свободные карбоксильные группы. Остальные звенья, или большая их часть представляют собой гидроксипропиленовые звенья. Подходящими полимерами являются продукты гидролиза сополимера винилового эфира и ненасыщенной карбоновой кислоты, ангидрида или его сложного эфира, неполного эфира дикарбоновой кислоты и поливинилового спирта, привитого сополимера поливинилового спирта и ненасыщенной кислоты и продукты гидролиза привитого сополимера поливинилового спирта или его сложного эфира и сложного эфира или нитрила ненасыщенной кислоты. Полимер может быть шит с соединением металла группы IB, II или III Периодической таблицы Менделеева. В примерах (1) и (2) винилацетат и кротоновая кислота сополимеризуются с использованием $\alpha, \alpha - 1$ -азобисизобутиронитрила, гидролизуются в метаноле с использованием метанольного гидроксида натрия и смешиваются с глинистыми суспензиями, гексаметафосфатом натрия, латексами сополимеров стирола и бутадиена и сатинового белого (3), аналогично, но с использованием малеинового ангидрида вместо кротоновой кислоты, получение связующего проводили в ацетоне; (4) поливиниловый спирт обрабатывают фталевым ангидридом и пиридином в диметилсульфоксиде, а затем с гидрохлорной кислотой; (5) поливиниловый спирт облучают и прививают полимеризацией акрилонитрилом.

Использование в предложенном способе растворителей для получения сложных эфиров потребует дополнительных стадий очистки продукта, существенно усложняя технологическую схему всего процесса, а также увеличит энергозатраты.

Изобретение, описываемое в патенте RU2647239, относится к химической технологии переработки кубового остатка производства фталевого ангидрида в диоктилфталат. Предложенный способ заключается в том, что кубовый остаток испаряют при остаточном

давлении 6–38 кПа и температуре 240–300°C, образующиеся пары подвергают взаимодействию с 2-этилгексанолам с последующей переработкой продукта реакции в товарный пластификатор – диоктилфталат.

Недостатком данного способа является проведение синтеза при высоких температурах, с переводом ангидрида в паровую фазу, что неприемлемо для компонентов, используемых для получения сшивающих карбоксилирующих сомономеров.

Заявка GB1276271 раскрывает уплотнители, содержащие карбоксилированные латексы. Сополимер получают кислотной водной эмульсионной полимеризацией смеси 20–55 мас.% метакриловой кислоты, часть которой может быть заменена другим карбоксильным мономером, 3–35 мас.% сложного эфира этиленненасыщенной поликарбоновой кислоты и полиоксиэтилированного спирта или фенола и, по меньшей мере, 35 мас.% стирола и/или бутадиена, необязательно с небольшим количеством дополнительного мономера. Примерами сложных эфиров являются малеиновый ангидрид и полиоксиэтилированные алкилфенолы. Эфиры алкильных и диалкилфеноксиполиэтиленоксиэтанолов и малеинового ангидрида получают нагреванием реагентов в объеме в присутствии ингибитора полимеризации.

Согласно данной заявке сложный эфир является продуктом реакции малеинового ангидрида и полиоксиэтилированных алкилфенолов – одноатомных спиртов, таким образом, получают карбоксилирующий мономер, который однако не является в тоже время сшивающим мономером, а следовательно латексные пленки по данному способу не отличаются повышенной механической прочностью.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к описываемому изобретению является способ получения карбоксилированных бутадиен-стирольных латексов, раскрытый в патенте CN101125902. В соответствии с данным способом для получения латекса применяют следующие компоненты: 100 мас. частей основных мономеров, причем 30–50 мас. частей приходится на бутадиен и 40–65 мас. частей составляет стирол, функциональный мономер (акриловая, итаконовая и метакриловая

кислоты), вспомогательный мономер А, выбранный из акрилатов, и вспомогательный мономер В, выбранный из нитрилов. Мономеры загружают в сосуд для полимеризации дробно: вначале подают электролит, хелатирующий агент, буфер, эмульгатор, 25-40% от всего применяемого количества стирола, перемешивают и подают 25-40% от всего применяемого количества бутадиена, добавляют инициатор и нагревают 74-85°C, проводят полимеризацию в течение 1-1,5 часов. Затем в течение 2-3 часов за 1-4 порций загружают оставшиеся мономеры. По достижении конверсии свыше 99% проводят деаэрацию в течение 3-4 часов, добавляют регулятор рН, после чего латекс выгружают, фильтруют и упаковывают. Полученный латекс применяют в производстве ковровых и напольных покрытий.

Однако описанный способ имеет ряд недостатков, в частности, применяют эмульгаторы с низкой степенью биоразложения, рецептура требует применения большого количества ингредиентов: электролит, буфер, хелатирующий агент, что усложняет процесс получения латекса, а также не используются сшивающие компоненты, в следствие чего пленки обладают пониженной прочностью.

Краткое описание сущности изобретения

Настоящее изобретение относится к сшивающему карбоксилирующему сомономеру, имеющему как минимум три ненасыщенные связи, причем указанные связи не являются кумулированными, т.е. каждая ненасыщенная связь в углеродной цепи отделена от другой ненасыщенной связи как минимум одной насыщенной связью, полученный путем взаимодействия ангидрида двухосновной непредельной кислоты и многоатомного спирта, содержащего не менее 3 гидроксильных групп, указанные кислота и спирт взяты в мольном соотношении от 20:1 до 3:1, предпочтительно 10:1 до 3:1, предпочтительно от 6:1 до 3:1.

Также в настоящем изобретении заявлен карбоксилированный латекс, полученный посредством взаимодействия 20-40 мас. частей сопряженного диена, 50-70 мас. частей мономера виниларилового ряда, 0,5-5 мас. частей сшивающего карбоксилирующего сомономера по любому из пп.1-5, в присутствии воды, эмульгаторов, регулятора молекулярной массы и окислительно-восстановительной иницирующей системы.

Также в настоящем изобретении заявлена клеевая композиция, представляющая собой смесь 100 мас. частей латекса, в расчете на массу сухого полимера, 100-1000 мас. частей минерального наполнителя, 0,2-0,5 мас. частей загустителя и 250-750 мас. частей воды, которая предпочтительно используется для аппретирования ворса в основе нетканого полотна и склеивания нетканого полотна с подложкой.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 ИК-спектр сшивающего карбоксилирующего сомономера (на основе трималеината глицерина по примеру 2) по изобретению.

Раскрытие Изобретения

Задачей настоящего изобретения является получение латексов, подходящих для применения в производстве напольных и ковровых покрытий.

Технический результат - получение карбоксилированных латексов, отличающихся повышенной механической прочностью пленок и высокими адгезионными свойствами. Композиции на основе данного латекса обеспечивают высокую прочность закрепления пучков ворса в основе нетканого полотна и повышенную устойчивость к расслоению подложки и несущего ворсового слоя ковровых и напольных покрытий. Кроме того, вязкостные свойства клеевой композиции обеспечивают уменьшенное проникновение сквозь ковровое покрытие, что уменьшает количество внешних дефектов коврового покрытия.

Поставленная задача решается посредством получения карбоксилированных латексов способом, включающим взаимодействие 20-40 мас. частей сопряженного диена, 50-70 мас. частей мономера виниларилового ряда, 0,5-5 мас. частей сшивающего карбоксилирующего сомономера, в присутствии воды, эмульгаторов, регулятора молекулярной массы и окислительно-восстановительной иницирующей системы, отличающийся тем, что применяемый сшивающий карбоксилирующий сомономер имеет как минимум три ненасыщенные связи, причем указанные ненасыщенные связи не являются кумулированными, т.е. каждая ненасыщенная связь в цепи отделена от другой ненасыщенной связи как минимум одной насыщенной связью.

Кроме того в рамках настоящего изобретения предложена клеевая композиция, применяемая для аппретирования ворса в основе нетканого полотна и склеивания нетканого полотна с подложкой и представляющая собой смесь 100 мас. частей латекса, полученного по изобретению (в расчете на массу сухого полимера), 100-1000 мас. частей минерального наполнителя, 0,2-0,5 мас. частей загустителя и 250-750 мас. частей воды.

Минеральный наполнитель, как правило, представляет собой мел. Количество используемого минерального наполнителя составляет от 100 до 1000 мас. частей, предпочтительно от 400 до 600 мас. частей, в наиболее предпочтительном варианте от 450 до 500 мас. частей. Увеличение массовой доли минерального наполнителя выше предложенного диапазона приводит к снижению адгезионных (клеевых) свойств композиции, а снижение увеличивает ее себестоимость.

Количество воды и загустителя (предпочтительно - карбоксиметилцеллюлозы) подбирается таким образом, чтобы вязкость клеевой композиции находилась в диапазоне 5800-5900 сПз. Указанное значение вязкости не дает клеевой композиции пробиваться через поры, но при этом сохраняет текучесть, не затрудняющую ее переработку.

Сшивающий карбоксилирующий сомономер по настоящему изобретению представляет собой продукт взаимодействия ангидрида многоосновной, предпочтительно двухосновной, α -ненасыщенной кислоты и многоатомного спирта, содержащего не менее 3 гидроксильных групп, взятых в молярном соотношении от 20:1 до 3:1, в зависимости от конкретных выбранных ангидрида и спирта, и числа карбоксильных групп ангидридообразующей кислоты и гидроксильных групп спирта. Большее значение соотношения не дает существенного эффекта увеличения прочности пленок, а меньшее - снижает степень сшивки, поскольку в реакцию будет вступать число гидроксильных групп меньше трех.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения соотношение ангидрид/спирт выбирают таким образом, что на каждую спиртовую группу приходится одна или более молекула двух- и или многоосновной ангидридообразующей кислоты (таким образом одна

карбоксильная группа группа будет израсходована на образование эфирной связи, а другая или другие будут находиться в свободном виде и выполнять функцию карбоксилирующего сомомера).

В еще более предпочтительном варианте осуществления изобретения соотношение ангидрид/спирт выбирают таким образом, что на каждую спиртовую группу приходится одна молекула двухосновной ангидридообразующей кислоты.

Ангидрид кислоты, остаток которой входит в состав сшивающего карбоксилирующего сомомера, выбирается в соответствии с требованиями к конечному продукту – карбоксилированному латексу. Предпочтительным является использование в способе по изобретению ангидрида двухосновной карбоновой кислоты с α -ненасыщенностью. Предпочтительно выбирать такую карбоновую кислоту, которая пригодна для формирования внутримолекулярного ангидрида. Примерами подходящих ангидридов являются малеиновый ангидрид, итаконовый ангидрид и их гомологи, а именно: алкильные и фенильные производные. Наиболее предпочтительно применять малеиновый ангидрид.

Примерами подходящих спиртов являются глицерин, эритритол, различные пентаолы и гексаолы, например ксилит или сорбит, возможно использование полиспиртов, например, поливинилового спирта или полиглицерина. Наиболее предпочтительно применять глицерин.

Варьирование соотношения ангидридов и спиртов позволяет получать сомомеры с различной степенью сшивки, а также увеличивать содержание карбоксильных групп в полимерной цепи за счет непрореагировавшего избытка ангидрида, что в результате улучшает адгезионные свойства полимера. Мольное соотношение ангидрида и спирта 20:1 соответственно обеспечивает повышение прочности латексных пленок и при этом максимально насыщает полимерную цепь карбоксильными группами. Уменьшение количества ангидрида в сшивающем карбоксилирующем сомомере позволяет соответственно повысить степень сшивки.

Мольное соотношение 3:1 является стехиометрическим при выборе двухосновной кислоты и трехатомного спирта и предполагает наиболее полное взаимодействие всех компонентов реакции,

следовательно, содержание сшивающих связей будет максимальным, что положительно сказывается на прочностных показателях пленок полимера. Уменьшение содержания ангидрида менее чем до 3 мольных долей по карбоксильным группам позволит далее уменьшить содержание карбоксильных групп, однако, степень сшивки таким образом уменьшится, понизив тем самым прочностные характеристики пленок полимера.

Предпочтительное мольное соотношение ангидридов и спиртов - от 10:1 до 3:1, наиболее предпочтительно - от 6:1 до 3:1.

Сшивающий карбоксилирующий сомономер согласно настоящему изобретению имеет как минимум три ненасыщенные связи, причем указанные связи не являются кумулированными, т.е. каждая ненасыщенная связь в цепи отделена от другой ненасыщенной связи как минимум одной насыщенной связью. Это позволяет осуществлять сшивку как минимум трех полимерных цепей в объеме, в то время как обычные сшивающие агенты (например, дивинилбензол) сшивают только две соседние. При образовании молекулы сложного эфира, ангидрид, предпочтительно, внутримолекулярный, взаимодействует с гидроксильной группой спирта, с раскрытием собственного цикла, в результате чего образуется сложноэфирная связь и свободная карбоксильная группа, наличие которой и обуславливает карбоксилирование полимера. Таким образом, использование подобного сомономера позволяет сшивать несколько полимерных цепей и одновременно вводить в их состав карбоксильные группы.

Получение сшивающего карбоксилирующего сомономера осуществляется следующим образом: ангидрид двухосновной α -ненасыщенной кислоты в выбранном количестве переносят в подходящую для этого емкость (колба, реактор), в которой уже находится многоатомный спирт, и растворяют при непрерывном интенсивном перемешивании и нагревании до максимально возможной температуры, т.е. до температуры ниже температуры разложения, кипения, возгонки компонентов. Взаимодействие проводят до полной конверсии компонентов реакции, с учетом их стехиометрического соотношения, контроль которой ведется по уменьшению кислотного числа реакционной смеси вплоть до расчетного. Кислотное число рассчитывается, исходя из стехиометрии компонентов.

ИК-спектр продукта взаимодействия глицерина и малеинового ангидрида по примеру 2 (использовался прибор Nicolet iS10) представлен на Фиг.1.

В спектре на Фиг.1 практически отсутствуют сигналы, соответствующие первичным и вторичным спиртовым ОН-группам (первичные спирты $1075-1000\text{ см}^{-1}$, $1350-1260\text{ см}^{-1}$, вторичные спирты $1125-1030\text{ см}^{-1}$, $1350-1260\text{ см}^{-1}$), а также сигналы валентных колебаний свободных спиртовых ОН-групп ($3670-3580\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о полном протекании реакции по глицерину. Характерные для малеинового ангидрида сигналы колебаний С=О группы в области $1850-1810\text{ см}^{-1}$ и $1795-1740\text{ см}^{-1}$ не наблюдаются, что свидетельствует о практически полном протекании реакции и по ангидриду. Пик, попадающий в область валентных колебаний альфа-ненасыщенных карбоновых кислот ($1715-1680\text{ см}^{-1}$), наоборот ярко выражен (1703 см^{-1}), таким образом, можно сделать вывод, что полученное соединение насыщено карбоксильными группами, образовавшимися в результате раскрытия цикла малеинового ангидрида. Сигналы валентных колебаний сложноэфирной группы, очевидно, накладываются на сигналы карбоксильных групп ($1730-1715\text{ см}^{-1}$), однако хорошо видны пики 1218 см^{-1} и 1094 см^{-1} , попадающие в области колебаний связей С-О-С эфиров альфа-непредельных кислот ($1310-1250\text{ см}^{-1}$, $1180-1130\text{ см}^{-1}$). Пик 1638 см^{-1} соответствует сохранившейся двойной связи малеинового остатка (кратные связи, сопряженные с карбонилем наблюдаются в области $1660-1580\text{ см}^{-1}$), следовательно, продукт способен к полимеризации. Таким образом, видно, что полученный спектр продукта соответствует предполагаемой структуре, которая не содержит свободных гидроксильных групп и имеет три разнесенные в пространстве сложноэфирные группы (по числу замещенных гидроксильных), содержащие двойную связь и способные к полимеризации.

В качестве основных мономеров, согласно настоящему изобретению, применяют сопряженные диены и мономеры виниларилового ряда.

Сопряженный диен выбирают из 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена (пиперилена), 2-метил-3-

этил-1,3-бутадиена, 3-метил-1,3-пентадиена, 2-метил-3-этил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 2-метил-1,3-гексадиена, 1,3-гептадиена, 3-метил-1,3-гептадиена, 1,3-октадиена, 3-бутил-1,3-октадиена, 3,4-диметил-1,3-гексадиена, 4,5-диэтил-1,3-октадиена, фенил-1,3-бутадиена, 2,3-диэтил-1,3-бутадиена, 2,3-ди-н-пропил-1,3-бутадиена, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиена.

Предпочтительно использование 1,3-бутадиена, изопрена, пиперилена.

Наиболее предпочтительно использование следующих сопряженных диенов: 1,3-бутадиен и изопрен.

Содержание сопряженного диена в составе латекса по изобретению составляет 20-40 мас. частей. Наиболее предпочтительно - 30-35 мас. частей.

Мономер виниларилового ряда выбирают из арилолефинов.

Предпочтительно мономер виниларилового ряда выбирают из стирола, винилнафталина, альфа-метилстирола и им подобных.

В наиболее предпочтительном варианте применяют стирол и альфа-метилстирол.

Содержание мономера виниларилового ряда в составе латекса по изобретению составляет 50-70 мас. частей. Наиболее предпочтительно - 60-65 мас. частей.

Согласно настоящему изобретению применяют эмульгаторы, выбранные из

анионоактивных биоразлагаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) и неионных оксиэтилированных спиртов жирного ряда. В наиболее предпочтительном варианте применяют смесь этих эмульгаторов. Анионоактивные биоразлагаемые поверхностно-активные вещества представляют собой смесь натриевых солей сульфозэфиров жирного ряда, не содержащих или содержащих оксиэтильные группы (со степенью оксиэтилирования 2-4 моль окиси этилена на одну молекулу ПАВ). Неионные эмульгаторы представляют собой оксиэтилированные спирты жирного ряда со степенью оксиэтилирования 10-12 моль окиси этилена на одну молекулу ПАВ.

Примерами эмульгаторов, выбранных из анионных поверхностно-активных веществ, являются сульфаты сложных эфиров высших спиртов, алифатические сульфонаты, натровые сульфаты эфиров

полиэтиленгликоля – производные алкилэфиров и т.д.

Неионогенные эмульгаторы представляют собой продукты конденсации окиси этилена с жирными кислотами, спиртами, аминами, содержащими гидрофобные алкильные или алкиларильные фрагменты с полиэтиленгликолевыми остатками. Примерами неионогенных поверхностно-активных веществ могут быть полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов, полиоксиэтилированные жирные спирты, блоксополимеры оксидов этилена и пропилена, оксиды третичных аминов, содержащие полиоксиэтиленовые цепочки и др.

Суммарное количество эмульгаторов находится в диапазоне от 1,5 до 3,0 мас. частей, предпочтительно от 1,5 до 2,0 мас. частей на 100 мас. частей мономеров. В случае применения эмульгатора в количестве менее 1,5 мас. частей высок риск, что процесс полимеризации будет нестабилен. В случае, если количество применяемого эмульгатора превышает 3,0 мас. части, то присутствует риск получения латекса с размером частиц менее 100 нанометры (нм), что приводит к неконтролируемому росту вязкости латекса.

Содержание анионоактивных биоразлагаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) и неионных оксиэтилированных спиртов жирного ряда в составе смеси составляют соответственно соотношение (1,2-2,5):(0,3-0,5) мас. частей на 100 мас. частей мономеров.

Согласно настоящему изобретению применяют окислительно-восстановительную иницирующую систему, состоящую из радикального инициатора и восстановителя. Радикальный инициатор выбирается среди водорастворимых солей персульфатного типа, а именно: персульфатов натрия, калия или аммония.

Примерами применяемых по способу восстановителей являются следующие соединения: изоаскорбиновая кислота, её натриевые и калиевые соли, аскорбиновая кислота, аскорбат натрия, аскорбат калия, сахара, ронгалит-натрия формальдегидсульфоксилат, гидросульфит натрия или калия, бисульфит калия или натрия, сульфиты, такие как сульфит натрия или калия, натрия пиробисульфит, калия пиробисульфит, пиросульфиты, такие как

натрий пиросульфит и калия пиросульфит, тиосульфат натрия, тиосульфат калия, неорганические соли фосфорных кислот: натрия фосфит, калия фосфит, натрия бифосфит и калия бифосфит, пирофосфиты, такие как натрия пирофосфит, калия пирофосфит, натрия бипирофосфит и калия бипирофосфит и тому подобное.

Количество применяемого инициатора полимеризации составляет от 0,5 до 1,0 мас. частей на 100 мас. частей мономеров, количество применяемого восстановителя берется в диапазоне от 0,25 до 0,5 мас. частей на 100 мас. частей мономеров.

Регулятор молекулярной массы выбирают из соединений класса тиолов, таких как н-гексилмеркаптан, н-октилмеркаптан, н-додecilмеркаптан, трет-додecilмеркаптан, н-гексадecilмеркаптан, н-тетрадecilмеркаптан, трет-тетрадecilмеркаптан. Также в качестве регулятора могут применяться ксантогендисульфиды, в частности такие как диметилксантогендисульфид, диэтилксантогендисульфид и диизопропилксантогендисульфид, тиурама дисульфиды тетраметилтиурамдисульфид, тетраэтилтиурамдисульфид, тетрабутилтиурамдисульфид; галогенизированные углеводороды, такие как хлороформ, четыреххлористый углерод, углеводороды такие как пентафенилэтан, димер альфаметилстирола, акролеин, аллиловый спирт, 2-этилгексил тиогликолят, терпинолен, α -терпинен, γ -терпинен, дипентен и другие.

Предпочтительны для применения в качестве регуляторов молекулярной массы меркаптаны и ксантогендисульфиды, тиурама дисульфиды, 1,1-дифенилэтилен, димер α -метилстирола. Все перечисленные регуляторы могут применяться по отдельности или в различных комбинациях (два или более) в суммарном количестве от 0,2 мас. частей до 2,0 мас. частей в расчете на 100 мас. частей мономеров.

Также в процессе получения латекса при необходимости могут быть использованы буфер, электролит и регулятор pH.

Помимо мономеров и компонентов, обязательных в процессе эмульсионной полимеризации (вода, эмульгаторы, инициатор и т.д.), технология получения латексов предполагает применение в их рецептуре антиоксидантов, биоцидов, при необходимости

пенегасителей, дополнительных стабилизаторов и прочего.

Процесс получения латекса проводят следующим образом.

Смесь эмульгаторов растворяют в воде и помещают в реактор для преэмульгирования, куда загружают и мономеры, т.е. сопряженные диены, мономеры виниларилового ряда и сшивающий карбоксилирующий сомономер, выдерживая соотношение водной и углеводородной фаз в диапазоне (40-50):100 мас. частей. Последовательность подачи мономеров не играет существенной роли, однако, в случае, когда в качестве сопряженного диена используется 1,3-бутадиен, он подается в последнюю очередь, что обусловлено его газообразным состоянием при комнатной температуре, причем перед его подачей реактор продувается азотом. Эмульгирование производится в течение часа (или более) при постоянном перемешивании, не менее 100 об/мин, температуре 5-10°C и избыточном давлении азота в 3-4 атм.

Далее в реактор загружают 40-50 мас. частей воды и 0,1-1,0 мас. частей инициатора персульфатного типа и перемешивают до растворения. Затем реактор вакуумируют до (-0,05) - (-0,09) МПа и подают 1/10 часть преэмульсии из реактора для преэмульгирования. После подачи преэмульсии реакционную массу нагревают до температуры 45-50°C и, по достижении заданной температуры, добавляют восстановитель в количестве 10-20% от общего его количества. Процесс ведется при непрерывном перемешивании, со скоростью не менее 100 об/мин и температуре 45-50°C. Не ранее, чем через час, отбирается проба для определения массовой доли сухого вещества. По достижении массовой доли сухого вещества значений не менее 10% начинают непрерывную подачу преэмульсии, со скоростью дозирования 10-20% от общего количества мономеров в час, или порционную подачу в количестве от 3 до 6 порций преэмульсии. При порционном дозировании, при подаче преэмульсии, также дозируется порция восстановителя. Данный подход обеспечивает рост затравочных полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), сформировавшихся на первой стадии полимеризации, при низкой вероятности образования новых частиц. Поток мономеров насыщает частицы затравки и не вызывает превышения равновесной концентрации мономеров, при одновременной

стабилизации поверхности растущих глобул поступающим эмульгатором. Результат - узкая полидисперсность частиц и эффективное распределение эмульгатора по их поверхности. При параллельной подаче восстановителя, со скоростью 10-20% в час от общего количества, снижается температура полимеризации без ущерба для общей скорости процесса. Преэмульсия дозируется до достижения общей конверсии мономеров 90-99%, после чего, для проведения дополимеризации, в латекс дополнительно вводят инициатор, представляющий собой водо- и маслорастворимую гидроперекись, в количестве 0,05-0,2 мас. частей на 100 мас. частей полимера. Охлаждение реакционной смеси производится естественным путем, и через 10-12 часов после подачи гидроперекиси, общее содержание остаточных мономеров в латексе не превышает 0,05%.

Если требуется отгонка свободных мономеров, латекс вакуумируют до (-0,05) - (-0,09) МПа и ведут процесс при температуре 50-80°C, время дегазации составляет 2-3 часа.

Нейтрализация полученного продукта производится путем введения водного раствора гидроксида натрия, калия, аммония или других щелочных агентов, до достижения значений pH=6,0-8,0. Массовая доля сухого вещества в латексе составляет 50-51%, поверхностное натяжение 38-40 мН/м, средний диаметр частиц составляет 150-200 нм. Содержание остаточных мономеров в латексе суммарно составляет 0,03-0,05%.

Настоящее изобретение подразумевает применение полученного латекса в клеевых композициях, предпочтительно для пропитки ворса. Композиции на основе данного латекса обеспечивают высокую прочность закрепления пучков ворса в основе нетканого полотна и повышенную устойчивость к расслоению подложки и несущего ворсового слоя ковровых и напольных покрытий. Клеевую композицию получают, смешивая латекс, воду и минеральный наполнитель при соотношении 100-1000 мас. частей минерального наполнителя, предпочтительно 400-600, 0,2-0,5 мас. частей загустителя, в зависимости от требуемой конечной консистенции, и 250-750 мас. частей воды, в соответствии с требуемой степенью разбавления и требуемой конечной консистенцией, на 100 мас.

частей сухого полимера – латекса, в расчете на массу сухого полимера. В качестве минерального наполнителя предпочтительно используют мел. Композицию изготавливают перемешиванием компонентов. После получения, композицию наносят на изнаночную сторону полипропиленового коврового покрытия и сушат.

Примеры осуществления Изобретения

Методы испытаний:

1) Массовая доля сухого вещества латекса определялась высушиванием навески определенной массы до постоянного веса по ГОСТ 25709;

2) Определение водородного показателя pH проводили на иономере ЭВ-74;

3) Определение поверхностного натяжения латекса на границе раздела с воздухом проводили по ГОСТ 20216-74.

4) Определение пенообразующей способности латекса проводили по ГОСТ 22567.1-77, устойчивость пены определяли как отношение высоты пены, измеренной на приборе через пять минут после ее образования, к начальной высоте пены.

5) Определение устойчивости латекса к механическим воздействиям проводили на приборе Марона. С этой целью 75 мл латекса с известным сухим остатком подвергали перемешиванию со скоростью 1500 об/мин в узком зазоре между ротором и статором в течение 5 минут. После окончания динамического воздействия латекс фильтровался через капроновую сетку, отделенный от латекса коагулюм промывался, высушивался до постоянной массы при температуре 105°C. Количество коагулюма, выраженное в процентах по отношению к общей массе полимера в анализируемом образце, рассматривалось как мера устойчивости латекса к механическим воздействиям. Устойчивость к механическим воздействиям определяют как количество коагулюма после обработки в приборе Марона (Коллоидная химия синтетических латексов: Учебное пособие. /Р.Э. Нейман, О.Г. Киселева, А.К. Егоров, Т.М. Васильева. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 196 с.);

6) Определение устойчивости латекса к введению наполнителя мела.

Определение устойчивости латекса к введению наполнителя

мела проводят по стандартной методике. С этой целью в стакан, содержащий 100 граммов 50-52%-ного латекса, вводят предварительно приготовленную 50%-ную водную суспензию мела марки RC. Для приготовления суспензии мела используют деионизированную воду. Введение суспензии мела в латекс проводится при постоянном перемешивании со скоростью 50-60 об/мин до появления первых полимерных включений на поверхности смеси, которые фиксируются визуально. Устойчивость латекса к введению мела определяется по формуле:

$$W = M_1/M_2 * 100\%, \text{ где}$$

M_1 -масса введенного мела в латекс

M_2 -масса полимера в латексе.

7). Прочность склеивания х/б тканей латексом проводилась по стандартной методике, где специально прокипяченная в течение 15-20 минут х/б ткань (артикул С-124ЮГ ГОСТ 7297-90 плотность 260 г/м², состав - хлопок 100%) разрезалась на полоски по долевой нити. Готовились семь образцов размером (250x400)±1мм. По длине каждого образца определялась середина, от которой в обе стороны отмерялись отрезки длиной 125±10 мм. На всю длину отрезка между метками наносились 2,0±0,1 г латекса, который равномерно распределялся по всей поверхности полоски.

Образцы ткани с нанесенным на них латексом складывали по срединной линии смазанными участками внутрь без образования складок так, чтобы их края полностью совпадали по всей длине, и помещали под пресс на 1±0,1 часа. Сразу же после этого их переносили в сушильный шкаф, где продолжалась сушка при температуре 100±2°C в течение 1 часа.

После выемки образцов из сушильного шкафа образцы обрезают по краю места сложения для полного разделения полосок при испытании.

До начала проведения испытаний образцы выдерживали при комнатной температуре не менее 1 часа и не более 24 часов. Не промазанные обрезанные концы образцов закрепляли в зажимах испытательной машины и регулировали их так, чтобы натяжение распределялось равномерно по ширине полоски, а также не было перекручивания образца в процессе испытания.

Включали машину и проводили расслоение до полного разделения полосок. При этом значения на первых и последних 10 мм образцов во внимание не принимались. Расслаивание образцов проводилось при скорости движения зажимов 200 ± 10 мм/мин. Для определения прочности склеивания использовалась безынерционная разрывная машина электронного типа с автоматическим графическим самописцем, способная сохранять постоянную скорость движения. За результат испытания принимали величину усилия, выраженную в Ньютонах (Н) и соответствующую средней величине значений;

8) Определение устойчивости латексных пленок к тепловому старению проводится по изменению показателей их упруго-прочностных свойств до и после 24-часового прогревания на воздухе при 125°C . Для термостабильных латексных пленок условная прочность при растяжении не должна измениться более чем на 25% после теплового воздействия, а относительное удлинение – более чем на 60%. Определение упруго-прочностных свойств латексных пленок проводится по ГОСТ 12580-78.

9) Вязкость латекса по Брукфильду определяли по ГОСТ 1652-93.

10) Средний диаметр частиц определяли на приборе Zetatrac по ISO 13320:2009.

Далее описаны примеры осуществления настоящего изобретения. Специалистам в данной области будет ясно, что оно не ограничивается только представленными примерами и того же эффекта можно добиться и в иных вариантах, не выходящих за рамки сущности заявленного изобретения.

Пример 1 (по прототипу)

Синтез латекса проводили в реакторе, снабженном перемешивающим устройством. Рецепт латекса (суммарные значения): 30 мас. частей 1,3-бутадиена, 64 мас. частей стирола, 6 мас. частей смеси ненасыщенных кислот, а именно 3,0 мас. части акриловой кислоты, 1,0 мас. часть метакриловой кислоты и 2,0 мас. части итаконовой кислоты, 0,6 мас. частей смеси эмульгаторов, в которой 0,4 мас. части алкилсульфата натрия, 0,2 мас. части неионогенного эмульгатора оксиэтилированного спирта жирного ряда, 0,35 мас. частей инициатора персульфата аммония,

0,25 мас. частей регулятора молекулярной массы *n*-додецилмеркаптана. Ингредиенты, содержащиеся в водной фазе, включающие электролит, хелатирующий агент и буфер pH, подавали в стандартных количествах, принятых в эмульсионной полимеризации, суммарное количество воды составляло 115 мас. частей.

В реакционный сосуд, находящийся под вакуумом, помещали 65 мас. частей деионизированной воды, все количество электролита, хелатирующего агента, буфера pH, раствора эмульгатора (0,2 мас. части алкилсульфата натрия, 0,1 мас. часть оксиэтилированного спирта жирного ряда, 8 мас. частей деионизированной воды), 0,15 мас. частей *n*-додецилмеркаптана, 20 мас. частей стирола, 4,0 мас. части функционального мономера (смеси 1,0 мас. части акриловой кислоты, 1,0 мас. части метакриловой кислоты и 2 мас. частей итаконовой кислоты), перемешивали. После перемешивания реактор дважды продували азотом, затем вводили 10 мас. частей 1,3-бутадиена. Полученную смесь нагревали до 65–75°C, а затем добавляли раствор инициатора, состоящий из 5 мас. частей деионизированной воды, 0,15 мас. частей персульфата аммония. После этого реактор нагревали до 74–85°C в течение 1 часа. Оставшиеся мономеры, эмульгатор, инициатор и 20 мас. частей деионизированной воды подавали в реактор в течение 2 часов в 4 приема. Когда конверсия мономеров достигла значения более 99%, в течение 3,0 часов проводили вакуумную дегазацию при пониженном давлении -0,08 МПа и температуре 50°C. Полученный латекс нейтрализовали основанием (аммиаком) до значения pH=7,0, после чего латекс отфильтровали.

Характеристики полученного латекса: массовая доля сухого вещества 50,1%, pH=7,0, вязкость по Брукфильду 126 сПз, поверхностное натяжение 43мН/м, диаметр частиц 152–165 нм, содержание коагулюма в латексе после механического воздействия составляло 0,072%, прочность склеивания полотен 45,28 Н/м, прочность пленки - 18,32 МПа.

Пример 2 (по изобретению)

Процесс проведения синтеза латекса осуществляли в последовательно взаимосвязанных стальных реакторах, снабженных перемешивающими устройствами и рубашкой для терморегулирования.

Первый этап включал в себя приготовление водной фазы в отдельной емкости. Водорастворимые ингредиенты перемешивались до полного растворения (2,0 мас. части оксиэтилированного лаурилсульфата натрия со степенью оксиэтилирования 2, 0,5 мас. частей спирта жирного ряда со степенью оксиэтилирования 10, 50 мас. частей воды,). После полного растворения, водная фаза загружалась в аппарат, после чего туда же загружали углеводородную фазу, состоящую из 65 мас. частей стирола, смеси функциональных мономеров (ненасыщенных кислот): 5 массовых частей сшивающего карбоксилирующего сомономера (в качестве сшивающего карбоксилирующего сомономера использовали сложный эфир малеиновой кислоты и глицерина, полученный при мольном соотношении ангидрида и спирта 3:1 – (трималеинат глицерина), 0,4 мас. частей регулятора молекулярной массы третичного н-додецилмеркаптана. После продувки азотом, в ту же емкость подавали 30 мас. частей 1,3-бутадиена. Полученную смесь мономеров (преэмульсию) эмульгировали при постоянном перемешивании в течение 1 часа при температуре 5°C и избыточном давлении азота 4 МПа.

Раствор инициатора, содержащий 0,7 мас. частей персульфата аммония и 50 мас. частей деионизированной воды при температуре 25°C готовили перемешиванием в реакторе. По приготовлению раствора инициатора реактор вакуумировали до значения -1,0 МПа, после чего подавали 1/10 часть часть всей преэмульсии. Реактор нагревали до температуры 47°C, а затем в него добавляли 2,5%-ный водный раствора восстановителя – ронгалита – в количестве 0,05 мас. частей (10% от общего количества). Началом полимеризации считался момент подачи восстановителя.

После достижения массовой доли сухого вещества в латексе значения не менее 10%, начали непрерывное дозирование преэмульсии в реактор. Отбор проб латекса для определения массовой доли сухого вещества проводили 1 раз в час. Достижение 100% конверсии мономеров длилось приблизительно 6 часов.

Процесс дополимеризации для связывания оставшихся свободных мономеров проводился посредством добавления 0,05 мас. частей 10%-ного водного раствора гидроперекиси третичного бутила, при

постоянном перемешивании при комнатной температуре. По истечении 12 часов содержание стирола в латексе составило $<0,01\%$, легколетучие соединения отсутствовали.

Полученный латекс нейтрализовали подачей 25%-ного раствора аммиака до достижения значения pH латекса, равного 7,8.

Массовая доля сухого вещества в латексе составила 51,2%, поверхностное натяжение 38,2 мН/м, среднеобъемный диаметр частиц 172 нм, по результатам испытаний на устойчивость механическим воздействиям коагулюм в латексе отсутствовал, вязкость по Брукфильду – 142 сПз, прочность склеивания тканевых полосок – 46,3 Н/м, устойчивость к введению мела – 720%.

Пример 3

Процесс получения латекса проводили алогично примеру 2. В качестве сшивающего карбоксилирующего сомономера использовали сложный эфир итаконовой кислоты и глицерина, полученный при мольном соотношении ангидрида и спирта 3:1 – триитаконоат глицерина. Преэмульсию подавали в реактор порционно, общее количество подач составило 5 порций. Рецептúra приготовления латекса представлена в таблице 1, свойства латекса и пленок, полученных на его основе, представлены в таблице 2.

Пример 4

Процесс проводили аналогично примеру 3. В качестве сшивающего карбоксилирующего сомономера использовали сложный эфир итаконовой кислоты и глицерина, полученный при мольном соотношении ангидрида и спирта 6:1 – триитаконоат глицерина. Характеристики полученного латекса представлены в таблице 2.

Пример 5

Процесс проводили аналогично примеру 2. Подачу преэмульсии в реактор проводили непрерывным способом. В качестве сшивающего карбоксилирующего сомономера использовали сложный эфир итаконовой кислоты и глицерина, полученный при мольном соотношении ангидрида и спирта 20:1 триитаконоат глицерина.

Пример 6

Процесс проводили аналогично примеру 2. В качестве сшивающего карбоксилирующего сомономера использовали сложный эфир итаконовой кислоты и эритритола, полученный при мольном

соотношении ангидрида и спирта 4:1 – триитаконоат эритритола. Подачу преэмульсии в реактор проводили непрерывным способом.

Пример 7

Процесс проводили аналогично примеру 2. Подачу преэмульсии в реактор проводили непрерывным способом. В качестве сшивающего карбоксилирующего сомономера использовали сложный эфир малеиновой кислоты и эритритола, полученный при мольном соотношении ангидрида и спирта 8:1 (по числу карбоксильных групп ангидридообразующей кислоты и гидроксильных групп спирта, соответственно) – трималеинат эритритола. Подачу преэмульсии в реактор проводили непрерывным способом.

Пример 8. Клеевая композиция

Латекс, полученный по примеру 3, применяли для приготовления аппретирующего состава – клеевой композиции. С этой целью в стакан загружали 200 мас. частей латекса (что составляет 100 мас. частей сухого полимера), воду и минеральный наполнитель. В качестве минерального наполнителя использовали мел. Количество мела составляло 400 мас. частей, количество воды – 25 мас. частей. Последним в композицию добавляли загуститель в количестве 0,5 мас. частей 10%-ного раствора карбоксиметилцеллюлозы. Смесь тщательно перемешивали в течение 1 часа с использованием верхнеприводной мешалки до получения вязкой однородной массы, не содержащей включений. После чего определяли вязкость состава на вискозиметре Брукфелда. Полученная композиция имела вязкость 5900 сПз. Далее с помощью шпателя наносили полученный состав на изнаночную сторону полипропиленового коврового покрытия. Масса наносимого состава составляла 400 г на 10 см², затем изнаночную сторону покрытия закрывали подложкой из нетканого материала и оставляли под прессом массой 3 кг на 30 минут. По истечении времени ковер с дублирующей подложкой переносили в термостат, где проходила сушка изделия при температуре 105°С в течение 30 минут. Для высушенного дублированного полотна на разрывной машине определяли прочность склеивания с подложкой. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Пример 9

Процесс осуществляют аналогично примеру 8. Для получения клеевой композиции применяют латекс, полученный по примеру 4. Рецептура и характеристики полученной композиции представлены в таблице 3.

Пример 10

Процесс осуществляют аналогично примеру 8. Для получения клеевой композиции применяют латекс, полученный по примеру 5.

Пример 11

Процесс осуществляют аналогично примеру 8. Для получения клеевой композиции применяют латекс, полученный по примеру 6.

Пример 12

Процесс осуществляют аналогично примеру 8. Для получения клеевой композиции применяют латекс, полученный по примеру 7.

Рецептура синтеза латексов

Состав	Ингредиенты, частей	Номер примера						
		1	2	3	4	5	6	7
Основные мономеры	Стирол	65	64	63	62	61	60	65
	Бутадиен	30	31	32	33	34	35	30
Карбоксиллирующие мономеры	Акриловая кислота	3	-	-	-	-	-	-
	Метакриловая кислота	1	-	-	-	-	-	-
	Итаконовая кислота	2	-	-	-	-	-	-
Сшивающий карбоксиллирующий сомономер	Итаконовый ангидрид	-	-	3,93	4,40	4,80	3,93	-
	Малеиновый ангидрид	-	3,81	-	-	-	-	4,33
	Глицерин	-	1,19	1,07	0,60	0,20	-	
	Эритритол	-	-	-	-	-	1,07	0,67
Эмульгатор	Алкилсульфат натрия	0,6	-	1,0	1,5	0,6	1,2	1,0
	Неионный эмульгатор	0,2	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	0,5
	Оксиэтилированный алкилсульфат натрия	-	2,0	1,0	0,7	0,6	0,5	1,5
Регулятор молекулярной массы	Н-додецилмеркаптан	0,25	-	-	-	-	-	-
	Трет-н-додецилмеркаптан	-	0,4	0,25	0,4	0,5	0,4	0,3
Инициатор	Персульфат калия	0,35	-	0,6	-	1,0	0,6	1,0
	Персульфат аммония	-	0,7	-	0,5	-	-	-
Восстановитель	Ронгалит		0,35	0,30	0,25	0,50	0,30	0,50
Вода		115	100	100	105	100	100	100

Физико-химические свойства латексов и пленок, полученных на их основе

Наименование показателя	Номер примера						
	1	2	3	4	5	6	7
Массовая доля сухого вещества, %	50,2	51,2	50,5	50,8	50,7	50,8	51,0
Поверхностное натяжение, мН/м	43,0	38,2	37,5	37,3	38,0	35,9	35,6
pH, ед.	7,0	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Вязкость по Брукфильду, сПз	126	142	140	138	139	143	144
Средний диаметр частиц, нм	159	172	170	168	165	181	173
Содержание коагулюма, %	0,072	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Устойчивость к введению наполнителя мела, % на 100 мас. частей полимера	-	720	750	750	700	800	800
Массовая доля суммарного содержания свободных мономеров в латексе, %, (стирол)	0,035	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Прочность склеивания полотен, Н/м	45,28	49,2	55,3	50,1	48,8	54,7	50,3
Устойчивость пены*	Нет данных	0,86	0,87	0,85	0,87	0,87	0,88
Физико-механические характеристики пленки полимера							
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	1,6	3,0	3,2	3,1	2,9	3,5	3,3

Напряжение при максимальной нагрузке, МПа	3,1	10,7	12,1	11,1	10,8	11,7	11,4
Напряжение при разрыве, МПа	3,0	10,7	12,2	11,3	11,0	11,7	11,4
Удлинение при разрыве, %	505	615	594	600	605	610	610

* - безразмерная величина

Состав и свойства клеевых композиций

Состав	Номер примера				
	8	9	10	11	12
Латекс (100 мас. частей полимера)	по примеру 3	по примеру 4	по примеру 5	по примеру 6	по примеру 7
вода	25	37,5	50	60	75
загуститель	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2
минеральный наполнитель	400	450	500	600	700
Свойства композиции					
Вязкость по Брукфелдду, сПз	5880	5910	5900	5870	5920
Прочность на раздир, Н	19,8	18,4	16,4	19,5	17,1

Из данных, представленных в таблице 2, очевидно, что латекс по изобретению имеет более высокую устойчивость к механическим воздействиям (содержание коагулюма), содержание свободных мономеров в латексе значительно ниже, чем в прототипе. Образование высокой устойчивой пены латекса также характеризует хорошую пенообразующую способность клеевой композиции. Физико-механические характеристики пленок полимера показывают значительное увеличение прочностных характеристик. Высокие значения устойчивости к введению минерального наполнителя (мела) демонстрируют возможность применения получаемого по изобретению латекса в клеевых композициях.

Прочность склеивания полотен выше, что говорит о высоких адгезионных свойствах. Значения вязкости по Брукфильду, приведенные в таблице 3, свидетельствуют о том, что клеевая композиция не будет пробиваться через поры коврового покрытия, таким образом, на них не будет внешних дефектов. Высокая адгезия (значение прочности на раздир) является гарантией хороших эксплуатационных свойств латекса, а именно высокой прочности

закрепления пучков ворса в основе нетканого полотна и повышенной устойчивости к расслоению подложки и несущего ворсового слоя ковровых и напольных покрытий.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сшивающий карбоксилирующий сомономер, имеющий как минимум три ненасыщенные связи, причем указанные связи не являются кумулированными, полученный путем взаимодействия ангидрида многоосновной α -ненасыщенной кислоты и спирта, содержащего не менее 3 гидроксильных групп, указанные ангидрид и спирт взяты в мольном соотношении от 20:1 до 3:1.

2. Сшивающий карбоксилирующий сомономер, по п.1, полученный путем взаимодействия ангидрида двухосновной α -ненасыщенной кислоты и спирта, содержащего не менее 3 гидроксильных групп, указанные ангидрид и спирт взяты в мольном соотношении от 20:1 до 3:1.

3. Сшивающий карбоксилирующий сомономер по п.1 или 2, в котором ангидрид выбирается из малеинового ангидрида, итаконового ангидрида и их гомологов, а именно: алкильных замещенных и фенилзамещенных производных, или их смесей.

4. Сшивающий карбоксилирующий сомономер по п.1 или 2, в котором многоатомные спирты выбирают из глицерина, эритритола, изомеров пентаолов и гексаолов, полиэтиленгликоля и других полиспиртов, и их смесей.

5. Сшивающий карбоксилирующий сомономер по п.1 или 2, в котором мольное соотношение ангидрида и спирта составляет от 10:1 до 3:1.

6. Сшивающий карбоксилирующий сомономер по п.1 или 2, в котором мольное соотношение ангидрида и спирта составляет от 6:1 до 3:1.

7. Карбоксилированный латекс, полученный посредством взаимодействия 20-40 мас. частей сопряженного диена, 50-70 мас. частей мономера виниларилового ряда, 0,5-5 мас. частей сшивающего карбоксилирующего сомономера по любому из пп.1-5, в присутствии воды, эмульгаторов, регулятора молекулярной массы и окислительно-восстановительной иницирующей системы.

8. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что содержание сопряженного диена в составе латекса предпочтительно составляет 30-35 мас. частей.

9. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что сопряженный диен выбирают из 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена (пиперилена), 2-метил-3-этил-1,3-бутадиена, 3-метил-1,3-пентадиена, 2-метил-3-этил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 2-метил-1,3-гексадиена, 1,3-гептадиена, 3-метил-1,3-гептадиена, 1,3-октадиена, 3-бутил-1,3-октадиена, 3,4-диметил-1,3-гексадиена, 4,5-диэтил-1,3-октадиена, фенил-1,3-бутадиена, 2,3-диэтил-1,3-бутадиена, 2,3-ди-н-пропил-1,3-бутадиена, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиена.

10. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что в качестве сопряженного диена предпочтительно применение 1,3-бутадиена, изопрена, пиперилена.

11. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что сопряженные диены представляют собой 1,3-бутадиен, изопрен и их смеси.

12. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что содержание мономера виниларилового ряда в составе латекса предпочтительно составляет 60-65 мас. частей.

13. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что мономер виниларилового ряда выбирают из арилолефинов.

14. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что мономер виниларилового ряда выбирают из стирола, винилнафталина, альфа-метилстирола и им подобных.

15. Карбоксилированный латекс по п.7, отличающийся тем, что в качестве мономера виниларилового ряда применяют стирол и альфа-метилстирол.

16. Клеевая композиция, представляющая собой смесь 100 мас. частей латекса, в расчете на массу сухого полимера, полученного по любому из пп.7-15, 100-1000 мас. частей минерального наполнителя, 0,2-0,5 мас. частей загустителя и 250-750 мас. частей воды.

17. Клеевая композиция по п.16, для аппретирования ворса в основе нетканого полотна и склеивания нетканого полотна с подложкой.

18. Клеевая композиция по п.16 или 17, отличающаяся тем, что минеральный наполнитель представляет собой мел.

19. Клеевая композиция по п.16 или 17, отличающаяся тем, что количество используемого минерального наполнителя составляет от 400 до 600 мас. частей.

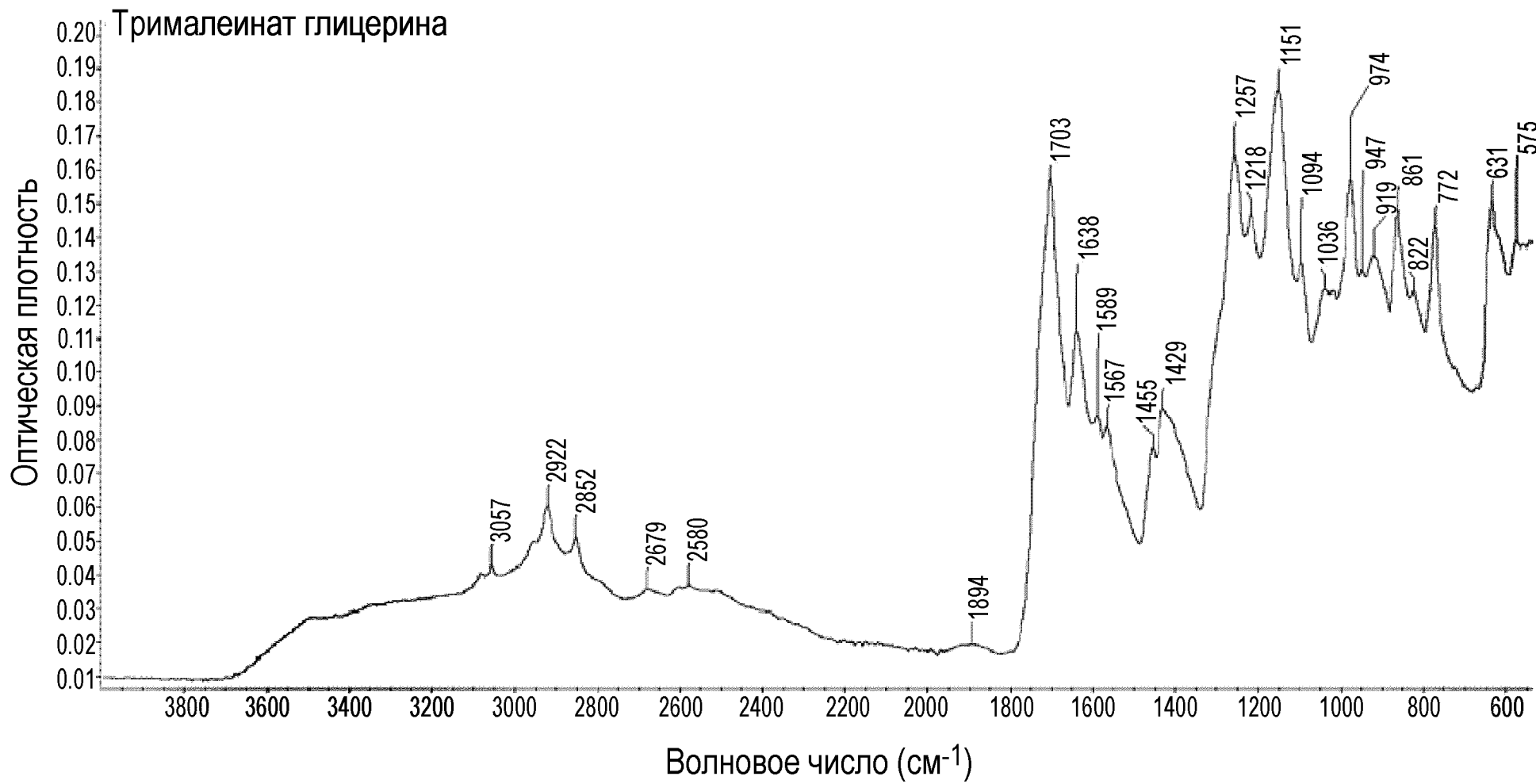
20. Клеевая композиция по п.16 или 17, отличающаяся тем, что количество применяемого минерального наполнителя составляет от 450 до 500 мас. частей.

21. Клеевая композиция по п.16 или 17, отличающаяся тем, что количество воды и загустителя подбирают таким образом, чтобы вязкость клеевой композиции находилась в диапазоне 5800–5900 сПз.

ворсового слоя ковровых и напольных покрытий.

По доверенности

ФИГ.1



1/1

301889

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201892825

Дата подачи: 27/12/2018

Дата испрашиваемого приоритета:

Название изобретения: СШИВАЮЩИЙ КАРБОКСИЛИРУЮЩИЙ СОМОНОМЕР, ЛАТЕКС,
ПОЛУЧЕННЫЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДАННОГО СОМОНОМЕРА,
СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ
ДАННОГО ЛАТЕКСА

Заявитель: ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СИБУР ХОЛДИНГ"

 Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа). Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C08G 63/12(2006.01) C08G 63/52 (2006.01)
C08L 13/02 (2006.01) C08L 9/10 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)
C09J 113/02 (2006.01) C08J 109/10 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) C08G 63/12, C08G 63/52, C08L 13/02, C08L 9/10,
C08F 2/26, C08F2/38, C08F 36/06, C08F 36/08, C08F 212/08, C08F 220/10, C08F 236/06, C08F 236/10, C09J 113/02, C09J 109/10

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	US 3099683 (SHELL OIL COMPANY et al (US)) 30.07.1963, ст.1 строки 45-70, ст.2 строки 5-10, 23-29, 42-44, 50-53, пример 1, формула	1-6
X	US 3838106 (THE STANDARD OIL COMPANY (US)) 24.09.1974, ст.2 строки 1-15, 38-44, 49,50, примеры 2 этап 1, 3 этап 1, 4 этап 1	1-6
Y	CN 103374090 A (QUANZHOU DELI CHEMICAL CO LTD et al (CN)) 30.10.2013, реферат, п.1-2 формулы, абзац [0004]	7-21
Y	CN 103483499 A (ANQING HUALAN SCIENCE & TECHNOLOGY CO LTD (CN)) 01.01.2014, реферат, п.п. 1, 4 формулы	7-15
A	US 3657175 (STANDARD BRANDS CHEMICAL INDUSTRIES, INC, (US)) 18.04.1972, реферат, примеры I, II, VI, формула	1-21
A	RU 2669837 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «СИБУР ХОЛДИНГ» (RU)) 16.10.2018, реферат, примеры, формула	1-21

 последующие документы указаны в продолжении графы В данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи
евразийской заявки или после нее"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспони-
рованию и т.д."Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки,
но после даты испрашиваемого приоритета

"D" документ, приведенный в евразийской заявке

"Г" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и
приведенный для понимания изобретения"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска,
порочающий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска,
порочающий изобретательский уровень в сочетании с другими документами
той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

"L" документ, приведенный в других целях

Дата действительного завершения патентного поиска: 13/06/2019

Уполномоченное лицо:

Главный эксперт
Отдела химии и медицины

С.С. Мигаль

Телефон: +7(495)411-61-60*338