

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **048041**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|--|---|
| (45) Дата публикации и выдачи патента
2024.10.22 | (51) Int. Cl. <i>C08L 9/04</i> (2006.01)
<i>C08L 51/00</i> (2006.01)
<i>C08K 5/05</i> (2006.01)
<i>C08K 5/42</i> (2006.01)
<i>C08F 2/24</i> (2006.01)
<i>A41D 19/015</i> (2006.01)
<i>A61B 42/10</i> (2016.01)
<i>B29C 41/14</i> (2006.01)
<i>B29K 9/00</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки
202292859 | |
| (22) Дата подачи заявки
2020.04.30 | |

(54) КАРБОКСИЛИРОВАННЫЙ ЛАТЕКС И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПОГРУЖНОГО МАКАНИЯ

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| (43) 2022.12.20 | (56) EP-A1-3412717 |
| (86) PCT/RU2020/000205 | WO-A1-2003072619 |
| (87) WO 2021/221525 2021.11.04 | RU-C2-2193571 |
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**
- (72) Изобретатель:
**Корыстина Людмила Андреевна,
Журихина Марина Аполоновна (RU)**
- (74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

-
- (57) Изобретение относится к способу получения карбоксилированных латексов, применяемых для производства различных изделий методом погружного макания с последующей вулканизацией полимерной пленки, в частности, полученный латекс идеален для производства перчаток различного назначения. Кроме того, изобретение относится к композиции для получения пленочных изделий методом погружного макания. Латекс в соответствии с изобретением получают эмульсионной полимеризацией в водной среде а) от 55 до 88 мас.ч. мономеров сопряженных диенов, б) от 10 до 40 мас.ч. этиленненасыщенных мономеров, содержащих нитрильную группу, и с) от 2,0 до 10 мас.ч. мономеров на основе ненасыщенных карбоновых кислот, в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы, регулятора молекулярной массы и смеси эмульгаторов, включающей (1) соли алкил(арил)сульфоновых кислот и (2) оксиэтилированные соли сульфэфиров спиртов жирного ряда со степенью оксиэтилирования 2-10, причем (1):(2)=(2,0-3,0):(0,1-1,0) мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров, где эмульгатор (2) подается по ходу процесса при конверсии мономеров 20-30% и опционально при конверсии 50-60%. Техническим результатом изобретения является получение карбоксилированного латекса, отличающегося стабильностью размера частиц в диапазоне от 60 до 150 нм, характеризующегося высокой устойчивостью к механическому воздействию (определенному по методу Марона) и температурой стеклования в диапазоне от -50 до -10°C. Кроме того, полимер латекса характеризуется жесткостью по Дефо в диапазоне 24,5-58,8 Н (2500-6000 гс), измеренной в соответствии с ГОСТ 10201-75. Пленки на основе полученного латекса отличаются прозрачностью, бесцветностью, отсутствием дефектов, а также высокими физико-механическими показателями (условное напряжение при 300%-ном растяжении 4,6-7,5 МПа, условная прочность при растяжении не менее 28 МПа при относительном удлинении не менее 550%). Перчатки, полученные на основе латекса по изобретению, тонкие, практически бесцветные и имеют массу не более 3,5 г.
-

B1**048041****048041****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу получения карбоксилированных латексов, применяемых для производства различных изделий методом погружного макания с последующей вулканизацией полимерной пленки. Полученный данным способом латекс обладает, в частности, идеальными свойствами для производства перчаток различного назначения. Кроме того, изобретение относится к композиции для получения пленочных изделий методом погружного макания.

Уровень техники

Известен способ получения полимерного латекса, который, в особенности, пригоден для производства изделий формованием - окунанием (патент RU 2399635, ПОЛИМЕРЛАТЕКС ГМБХ (DE), Лтд. (JP), 20.09.2010). Упомянутый способ касается получения латекса радикальной эмульсионной полимеризацией, где данный латекс включает полимерные частицы, содержащие структурные единицы, полученные из, по меньшей мере, одного сопряженного диенового компонента, где указанные полимерные частицы включают, по меньшей мере, один жесткий фазовый сегмент, имеющий температуру стеклования (T_g), по меньшей мере, 50°C и, по меньшей мере, один мягкий фазовый сегмент, имеющий температуру стеклования (T_g) не больше чем 10°C , причем общее количество жестких фазовых сегментов составляет от 2 до 40% по массе, а общее количество мягких фазовых сегментов составляет от 60 до 98% по массе относительно общей массы полимерных частиц. Техническим результатом является полимерный латекс, который может быть включен в смешанную латексную композицию, имеющую долговременную стабильность и возможность использования для обычных процессов формования окунанием для изготовления латексных изделий, где нет необходимости сшивки композиции либо излучением, либо сшивающим агентом.

Однако данный способ предполагает многостадийную процедуру и последовательную подачу мономеров при постоянном контроле за размером частиц и их количеством, что существенно усложняет процесс синтеза.

В патенте US 7273906 (ZEON CORPORATION (JP), 25.09.2007) при получении латекса, предназначенного для производства изделий методом погружного макания форм, используется от 50 до 89,5 мас.ч. мономеров на основе сопряженного диенового мономера, от 10 до 40 мас.ч. мономера, содержащего нитрильную группу, от 0,5 до 10 мас.ч. мономеров на основе ненасыщенной кислоты и от 0 до 20 мас.ч. другого способного к сополимеризации мономера винилового ряда. При этом предлагается вести синтез латекса таким образом, что на первой стадии в реактор загружают как минимум 80% сопряженного диена от общей массы мономера, участвующего в реакции, 50% от общей массы нитрилсодержащего мономера, 10-90% от общего количества ненасыщенной кислоты. Оставшиеся мономеры вводят в реакционную смесь после достижения 60%-ной конверсии мономеров первой порции. Полученный таким образом латекс позволяет получить перчатки, отличающиеся высокой мягкостью на ощупь, высокими прочностными свойствами и легкостью надевания на руку.

Однако в данном патенте ничего не сказано о коллоидно-химических свойствах получаемого латекса, его стабильности в процессе синтеза, переработки и хранения. Кроме того, заявленный состав предполагает использование четвертого мономера в рецептуре синтеза, однако ничего не сказано о его температуре стеклования, что может привести к получению латекса, имеющего низкую температуру стеклования сополимера, и как следствие, получению липкой пленки.

В патенте RU 2193571 (Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева" (RU), 27.11.2002) раскрыт способ получения бутадиен-нитрильных каучуков водно-эмульсионной сополимеризацией бутадиена с нитрилом акриловой кислоты в присутствии иницилирующей системы, регулятора молекулярной массы, с применением в качестве эмульгатора мыл карбоновых кислот, с последующей коагуляцией латекса хлоридом кальция, отличающийся тем, что используют дополнительный эмульгатор - $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ алкилсульфатоксидат натрия со степенью оксигетилирования 1-5 в количестве 0,05-0,50 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров при общей дозировке смеси эмульгаторов 0,55-2,50 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров. Способ позволяет достичь высокой устойчивости полимеризационной системы при низких дозировках эмульгатора с одновременным сохранением хорошей способности полученного латекса к коагуляции, получить "чистые" бутадиен-нитрильные каучуки с пониженным содержанием остаточного эмульгатора в них, характеризующиеся более высоким комплексом физико-механических показателей вулканизатов на их основе и лучшей морозостойкостью.

Тем не менее, в данном способе эмульгирующая система включает диспергатор НФ, который обладает низкой биоразлагаемостью и загрязняет стоки.

В способе получения карбоксилированного нитрильного латекса, предложенном в патенте CN 103694410 (SHANGHAI QIANGSHENG CHEMICAL CO LTD, 26.04.2017), латекс получают полимеризацией в водной среде при температуре $50\text{-}75^\circ\text{C}$ смеси мономеров: 10-85% сопряженного диена, от 10 до 50% акрилонитрила и этиленненасыщенной кислоты, взятой в количестве от 1 до 10%, в качестве эмульгатора используют смесь анионного и неионного эмульгаторов в количестве от 0,2 до 8% от массы мономеров, причем анионный эмульгатор представляет собой натрия алкилсульфат с длиной алкильного радикала $\text{C}_8\text{-C}_{20}$, а неионный эмульгатор представляет собой оксигетилированный алкилфенол со степе-

нию оксигетилирования 8-15.

Однако оксигетилированные алкилфенолы являются бионеразлагаемыми продуктами, что может привести к загрязнению водных стоков, образующихся при синтезе и переработке латекса. Кроме того, известно, что повышение степени оксигетилирования алкилфенола от 8 и выше при температуре выше 60°C приводит к дегидратации оксигетильных групп, что может способствовать снижению стабилизирующей способности эмульгирующей смеси в процессе высокотемпературного синтеза.

Способ, представленный в патенте RU 2527855 (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ярославский государственный технический университет" (RU), 10.06.2014), где синтез полимерной основы пропиточного состава для шинного корда проводят в три стадии. На первой стадии получают латекс затравочного бутадиен-стирол-бутилакрилатного сополимера, содержащего в основной цепи сополимер бутадиена, стирола и бутилакрилата в соотношении (13-45):(50-80):(5-12) соответственно. При получении сополимера применяют комбинацию анионоактивных поверхностно-активных веществ: алкилбензолсульфоната натрия и натриевой соли сульфата оксигетилированного алкилфенола или оксигетилированного жирного спирта со степенью оксигетилирования 10-40. На второй стадии полимеризации к основной цепи полимера прививают бутадиен, метакриловую кислоту, метакриламид в соотношении (93,0-97,5):(2-5):(0,5-2,0), соответственно, при этом соотношение между основным полимером и суммарным количеством мономеров (20-35):(65-80). На третьей стадии отгоняют непрореагировавший бутадиен-1,3 с последующим доведением полимерной основы до значения pH 9,0-9,5.

Однако данный способ является многостадийным, кроме того, натровая соль оксигетилированного алкилфенола по предлагаемому техническому решению является продуктом не полностью подверженным биоразложению. Европейские производители латексов стремятся к исключению оксигетилированных алкилфенолов из рецептур синтеза, в частности известен термин для характеристики экологически чистых латексов "APE free", т.е. не содержащие этоксилированных алкилфенолов. Кроме того, эмульгаторы, имеющие столь высокую степень оксигетилирования, склонны к дегидратации оксигетильных групп при нагревании, что может привести к потере стабильности дисперсии даже при температурах более 40°C. Помимо прочего, в данном техническом решении не представлены коллоидно-химические свойства полученных латексов, их устойчивость к различным видам воздействий.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к настоящему изобретению является способ получения латексных композиций, описанный в заявке EP 3412717 (LG CHEMICAL LTD (KR), 08.05.2019). Согласно данному способу получают латексную композицию для формования методом ионного отложения, отличающуюся тем, что она содержит латекс сополимера на основе нитрила, модифицированного карбоновой кислотой, сополимеризованный с мономерами на основе сопряженных диенов, мономерами этиленненасыщенных нитрилов и мономерами этиленненасыщенных кислот; и моноглицерид. Добавка моноглицерида жирных кислот в качестве соэмульгатора позволяет снизить липкость получаемых латексных изделий, причем введение моноглицерида возможно как на стадии синтеза полимерной дисперсии, так и в готовый латекс.

Однако применение моноглицеридов жирных кислот в качестве добавок в процессе синтеза может привести к существенному удорожанию латекса, т.к. моноглицериды жирных кислот являются пищевыми эмульгаторами и отличаются более высокой ценой по сравнению с серийно используемыми в эмульсионной полимеризации анионными ПАВ. В данном техническом решении также не представлены данные по оценке коллоидно-химических показателей получаемых нитрилсодержащих дисперсий.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения являлась разработка способа получения латекса, который бы идеально подходил для применения в производстве защитных резиновых изделий методом погружного макания.

Данная задача решается настоящим изобретением, которое относится к способу получения латекса эмульсионной полимеризацией в водной среде а) от 55 до 88 мас.ч. мономеров сопряженных диенов, б) от 10 до 40 мас.ч. этиленненасыщенных мономеров, содержащих нитрильную группу, и с) от 2,0 до 10 мас.ч. мономеров на основе ненасыщенных карбоновых кислот, в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы, регулятора молекулярной массы и смеси эмульгаторов, включающей (1) соли алкил(арил)сульфоновых кислот и (2) оксигетилированные соли сульфозэфиров спиртов жирного ряда со степенью оксигетилирования 2-10, причем соотношение (1):(2) составляет (2,0-3,0):(0,1-1,0) мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров, где эмульгатор (2) подается по ходу процесса при конверсии мономеров 20-30% и опционально при конверсии 50-60%.

Кроме того, настоящее изобретение относится к карбоксилированному латексу, характеризующемуся температурой стеклования в диапазоне от -50 до -10°C, размером частиц в диапазоне от 60 до 150 нм, жесткостью по Дефо, измеренной в соответствии с ГОСТ 10201-75, равной 2500-6000 гс.

Также настоящее изобретение относится к композиции для получения пленочных изделий методом погружного макания, включающей 96-97% латекса в расчете на сухое вещество, 2,5-3,5% вулканизирующих агентов, 0,2-0,3% солей сульфозэфиров спиртов жирного ряда и 0,1-0,2% антиоксиданта в расчете на 100% сухого вещества композиции, в частности относится к композиции, состоящей из указанных ком-

понентов.

Еще одним аспектом настоящего изобретения является изделие, полученное из латексной композиции методом погружного макания, характеризующееся массой не более 3,5 г, отсутствием дефектов (наплывов, перфораций), высокими физико-механическими показателями, а также отсутствием окраски и остаточной липкости.

Технический результат настоящего изобретения заключается в получении латекса, отличающегося стабильностью размера его частиц, равным от 60 до 150 нм, латекс характеризуется высокой устойчивостью к механическому воздействию (определенному по методу Марона) и устойчивостью к действию отрицательных температур (морозостойкостью) до -40°C . Повышена экологичность процесса получения латекса за счет исключения из рецептуры синтеза бионеразлагаемого диспергатора НФ (лейканола). Пленки на основе полученного латекса прозрачны, бесцветны, отличаются отсутствием дефектов, а также высокими физико-механическими показателями (условное напряжение при 300%-ном растяжении 4,6-7,5 МПа, условная прочность при растяжении не менее 28 МПа при относительном удлинении не менее 550%) и отсутствием остаточной липкости. Перчатки, полученные на основе латекса по изобретению, тонкие, бесцветные и имеют массу не более 3,5 г.

Латекс по изобретению предназначен для получения резиновых перчаток и других защитных изделий, получаемых методом погружного макания формы, покрытой слоем электролита, в латексную композицию (метод ионного отложения). Как известно, резиновые перчатки широко применяются в различных отраслях промышленности для защиты кожных покровов от действия агрессивных сред: в домашнем хозяйстве, нефтехимической промышленности, электронной индустрии, медицине и др. Однако для медицинского использования применяются перчатки, как правило, на основе натурального или карбоксилированного бутадиен-нитрильного сополимера. В последнее время перчатки на основе натурального латекса используются все меньше, так как установлено, что некаучуковые примеси природного происхождения, содержащиеся в нем, могут вызывать аллергию. Кроме того, поставки натурального латекса носят нестабильный характер и зависят от урожайности плантаций гевеи. Перчатки на основе карбоксилированного бутадиен-нитрильного латекса не обладают вышеуказанными недостатками, имеют близкие к натуральному латексу физико-механические характеристики, что обеспечивает преимущественное использование нитрилсодержащих латексов в производстве изделий методом погружного макания. При этом попытки увеличить объемы производства нитрилсодержащих изделий сталкиваются с ужесточением требований к их качеству. С одной стороны, латексы, используемые для получения изделий методом погружного макания, должны иметь высокую агрегативную устойчивость, но при этом давать тонкую прочную пленку при проведении процесса ионного отложения. Кроме того, необходимо достижение высоких прочностных показателей вулканизированной пленки в сочетании с требованием иметь светлую окраску и низкую липкость. При этом важно, чтобы перчатка имела вес не более 4 граммов при высоких прочностных показателях пленки. Таким образом, перчатка, полученная из нитрилсодержащего латекса, должна быть бесцветной, тонкой, прочной, обеспечивать тактильную чувствительность, не иметь остаточной липкости и внешних дефектов в виде наплывов, пузырей и трещин. Латекс по настоящему изобретению идеально соответствует вышеуказанным требованиям.

Для синтеза латексов, используемых для получения пленочных изделий методом погружного макания, предпочтительно применение карбоксиллирующих агентов по типу ненасыщенных карбоновых кислот, поскольку наличие карбоксильной группы в составе полимерной фазы позволяет проводить более эффективную комбинированную вулканизацию латексной пленки: с одной стороны, при ионном отложении происходит сшивание полимера за счет взаимодействия карбоксильных групп сополимера с катионом электролита-коагулянта, отложенного на соответствующей изделию форме, а с другой - происходит образование химических связей в полимерной матрице в присутствии вулканизирующих агентов. Кроме того, карбоксилсодержащие полимеры ведут себя при ионном отложении как полимерные электролиты, реакционная способность которых зависит от степени диссоциации карбоксильных групп, возрастая с увеличением pH. Все эти факторы позволяют усилить процесс сшивания полимера, причем серная вулканизация обеспечивает сшивку по нереализованным двойным связям сопряженного диена, а соли и оксиды многовалентных металлов сшивают полимерные цепи по карбоксильным группам. Также введение карбоксилсодержащих мономеров в состав полимерной цепи позволяет повысить агрегативную стабильность коллоидной системы за счет образования собственных отрицательно заряженных карбоксилатных (COO⁻) групп, образующихся при нейтрализации латекса на стадии кондиционирования. Это позволяет повысить устойчивость латекса к различным видам дестабилизирующих воздействий: перемешиванию, перекачиванию по трубам, введению различных наполнителей, в том числе, и вулканизирующих агентов.

В качестве мономеров, пригодных для получения латекса согласно настоящему изобретению, применяют смесь, включающую а) сопряженные диены, б) этиленненасыщенные мономеры, содержащие нитрильную группу, и с) мономеры на основе ненасыщенных карбоновых кислот.

Сопряженный диен выбирают, в частности, из C₄-C₁₂ сопряженного диена, например, из 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 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.

Предпочтительными сопряженными диенами являются 1,3-бутадиен, изопрен и пиперилен.

Наиболее предпочтительно применение 1,3-бутадиена.

Количество применяемого сопряженного диена согласно настоящему способу составляет диапазон от 55 мас.ч. до 88 мас.ч, предпочтительно от 60 до 75 мас.ч, наиболее предпочтительно от 63 до 70 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси.

Для получения пленочных изделий методом погружного макания, в основном перчаток, в качестве сомономера используют этиленненасыщенные мономеры, содержащие нитрильную группу, что обеспечивает низкую растворимость полимера в неполярных растворителях типа жидких углеводородов и нефтяных масел. Кроме того, нитрилсодержащий мономер обеспечивает необходимый комплекс прочностных характеристик латексной пленке.

В качестве этиленненасыщенных мономеров, содержащих нитрильную группу, могут применяться, в частности, акрилонитрил, метакрилонитрил, α -циано-этил-акрилонитрил и фумаронитрил. В наиболее предпочтительном варианте применяют нитрил акриловой кислоты.

Содержание этиленненасыщенного мономера, имеющего нитрильную группу, в латексе по настоящему изобретению составляет от 10 до 40 мас.ч., предпочтительно от 15 до 40 мас.ч., более предпочтительно от 25 до 35 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси.

Карбоксилирующий агент, входящий в состав смеси мономеров, выбирают из группы этиленненасыщенных карбоновых кислот. В одном из вариантов реализации изобретения карбоксилирующий агент выбирают из группы этиленненасыщенных карбоновых кислот, содержащих от 3 до 5 атомов углерода и имеющих одну или две карбоксильные группы. В частности, в качестве карбоксилирующих агентов применяют альфа(метилен)карбоксилсодержащие кислоты или их смеси, например, такие как акриловая, метакриловая, итаконовая, фумаровая кислоты или их смеси. Предпочтительными карбоксилирующими агентами являются акриловая, метакриловая кислоты, наиболее предпочтительной является метакриловая кислота.

Содержание мономеров на основе ненасыщенных карбоновых кислот в латексе по изобретению составляет от 2 до 10 мас.ч., предпочтительно от 2 до 7 мас.ч., наиболее предпочтительно от 3 до 7 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси.

Согласно настоящему способу для получения латекса применяют смесь эмульгаторов, состоящую из (1) соли алкил(арил)сульфоновых кислот и (2) оксипропановых солей сульфозэфиров спиртов жирного ряда, причем (1):(2)=(2,0-3,0):(0,1-1,0) мас.ч., где компонент (2) подается по ходу процесса при конверсии мономеров 20-30% и опционально при конверсии 50-60%. Предпочтительно соотношение эмульгаторов (1):(2) составляет (2,1-2,8):(0,2-0,8) мас.ч., наиболее предпочтительно (1):(2)=(2,2-2,5):(0,2-0,5) мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономеров. Неожиданным образом было обнаружено, что такое соотношение эмульгаторов в рецептуре синтеза позволяет обеспечить агрегативную устойчивость коллоидной системе в процессе синтеза латекса и отгонки остаточных мономеров, а также при хранении, механическом воздействии и действиях отрицательных температур. Кроме того, предлагаемая смесь эмульгаторов позволяет достичь равномерного бездефектного пленкообразования с сохранением высоких прочностных показателей и отсутствием окраски и липкости полученного изделия при проведении ионного отложения.

В качестве эмульгаторов при синтезе латексов могут быть использованы поверхностно-активные вещества различной природы: анионогенные, неиононные, катионогенные и амфотерные.

В качестве эмульгатора (1) применяют анионные эмульгаторы - соли алкил(арил)сульфоновых кислот, которые при диссоциации в водных растворах образуют поверхностно-активный анион RSO_3^- в широком диапазоне pH, что особенно важно при проведении реакции эмульсионной полимеризации в кислой среде. Соли алкил(арил)овых сульфокислот выбирают из группы алкилбензолсульфонатов $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где алкильный заместитель C_nH_{2n+1} представляет собой линейный или разветвленный радикал предельного углеводорода, получаемый после отрыва одного атома водорода от предельного углеводорода линейной или разветвленной структуры общей формулы C_nH_{2n+2} . Предпочтение отдается линейным алкилам в молекуле ввиду их более полной биоразлагаемости. Для обеспечения поверхностной активности молекулы длина алкильного радикала, определяемая количеством атомов углерода в цепи n, обычно составляет $n=10-18$, что обеспечивает эффективную эмульгирующую способность. Обычно в составе эмульгатора содержится смесь алкилбензолсульфонатов с различной длиной алкильного радикала, в основном представленных децилбензолсульфонатом, ундецилбензолсульфонатом, додецилбензолсульфонатом и т.д. Молекула алкиларилсульфоната также содержит арильную группу C_6H_4 , которая представляет собой ароматический углеводородный интермедиат, где один или более атомов водорода в молекуле ароматического углеводорода, например бензола C_6H_6 , замещены на другие углеводородные группы: особенно распространенные арилы C_6H_5 , C_6H_4 и т.д. Причем арил всегда присоединен к вторичному атому углерода алкильной цепи алкиларилсульфоната. Также к алкиларилсульфонатам относятся производные ароматических соединений с конденсированными бензольными кольцами. Примерами ал-

киларилсульфонатов с конденсированными бензольными кольцами являются натриевые соли моно-, ди- и трибутилнафталиновых сульфокислот, а также диспергатор НФ (лейканол). К линейным или разветвленным алкилсульфонатам относятся соединения типа $C_nH_{2n+1}(CH_2-CH_2)_m-SO_3Na$, где количество атомов углерода предпочтительно, $n+m=12-18$. Также возможно использование в качестве эмульгаторов солей α -олефинсульфонатов или алкенсульфонатов формулы $C_nH_{2n}SO_3Na$, продуктов сульфирования серным ангидридом ненасыщенных линейных углеводородов алкенов, имеющих одну двойную связь в составе молекулы (предпочтительно у первичного атома углерода), так называемые α -олефинсульфонаты. Примерами таких поверхностно-активных веществ являются соли линейных сульфированных олефинов, содержащих двойную связь в α -положении, где общее число атомов углерода в составе молекулы составляет C_8-C_{20} , а также соли сульфозэфиров спиртов жирного ряда - алкилсульфатов, где алкил предпочтительно представляет собой линейный алкил $C_{12}-C_{18}$, особенно предпочтительно применяют додецилсульфат натрия (лаурилсульфат натрия) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.

Предпочтительно эмульгаторы (1) выбирают из группы алкилбензолсульфонатов и алкилсульфатов. Наиболее предпочтительно использовать алкилбензолсульфонат натрия.

Как правило, эмульгаторы при синтезе латексов используются в дозировках от 1,0 до 10 мас.ч., предпочтительный диапазон дозировок эмульгатора составляет от 0,8 до 8,0 мас.ч., наиболее предпочтительный диапазон от 1,5 до 6,0 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров. Если концентрация эмульгатора находится ниже или выше указанного диапазона, то в процессе синтеза возможно снижение стабильности коллоидной системы, и, как следствие, образование коагулюма. Однако применение предлагаемой по изобретению смеси эмульгаторов эффективно настолько, что позволяет сократить расход эмульгатора до суммарного значения 4 мас.ч. как максимально возможный расход. Поэтому, согласно настоящему изобретению, предпочтительный диапазон дозировок эмульгатора составляет от 2,1 до 4,0 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров.

В качестве эмульгатора (2) применяют оксиэтилированные соли сульфозэфиров спиртов жирного ряда с различной степенью оксиэтилирования. Предпочтительно применяют оксиэтилированные соли со степенью оксиэтилирования от 2 до 10, наиболее предпочтительно степень оксиэтилирования составляет 2-6. Если степень оксиэтилирования менее 2, то стабилизирующий эффект будет минимален, а при более высокой степени оксиэтилирования латекс будет терять стабильность при нагревании из-за дегидратации оксиэтильных групп.

Использование эмульгатора (2) взамен традиционного диспергатора НФ (натровой соли продукта поликонденсации формалина и сульфированного нафталина) позволяет устранить появление бежевого оттенка в латексе и пленке и неожиданным образом повысить агрегативную устойчивость коллоидной системы, как в процессе синтеза, так и на стадии отгонки, а также при хранении, вызревании латексной композиции, содержащей дисперсию вулканизирующих агентов.

Согласно настоящему изобретению эмульгатор (2) подается не вначале процесса совместно с эмульгатором (1), а по ходу процесса полимеризации, а именно, при конверсии мономеров 20-30% и опционально при конверсии 50-60% совместно с инициатором. В случае подачи эмульгатора (2) дважды, подаваемые порции предпочтительно должны быть равными.

В соответствии с настоящим изобретением применяют окислительно-восстановительную иницирующую систему. При использовании окислительно-восстановительных систем применяют дополнительные соли переходных металлов, таких как железо, кобальт или никель, в комбинации с подходящим комплексообразователем, таким как этилендиаминтетраацетат натрия, нитрилотриацетат натрия, тринатрия фосфат или тетракалия дифосфат.

Для иницирования эмульсионной полимеризации используют инициаторы полимеризации, которые распадаются на радикалы в водной среде, такие как пероксо- и азосоединения.

К пероксосоединениям относятся перекись водорода, пероксодисульфаты, пероксодифосфаты, гидропероксиды, перкислоты, сложные эфиры перкислот, ангидриды перкислот и пероксиды с двумя органическими остатками. В качестве солей надсерной кислоты и надфосфорной кислоты могут использоваться соли натрия, калия и аммония. Подходящими органическими гидропероксидами являются, например, третбутилгидропероксид, кумолгидропероксид и п-ментангидропероксид. Подходящими пероксидами с двумя органическими остатками являются дибензоилпероксид, 2,4-дихлорбензоилпероксид, ди-т-бутилпероксид, дикумилпероксид, т-бутилпербензоат, т-бутилперацетат и т.д. Подходящими азосоединениями являются азо-бис-изобутиронитрил, азо-бис-валеронитрил и азо-бис-циклогексан нитрил.

Пероксид водорода, гидропероксиды, перкислоты, сложные эфиры перкислот, персульфат и пероксодифосфат могут также использоваться в комбинациях с восстановителем, что обеспечивает распад инициатора на радикалы при более низкой температуре, а низкая температура полимеризации способствует получению полимера с минимальной степенью разветвления.

Количество инициатора, вводимого в реакционную систему, составляет от 0,01 до 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров, предпочтительно от 0,02 до 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров, еще более предпочтительно от 0,02 до 0,1 мас.ч., наиболее предпочтительно от 0,02 до 0,03 мас.ч. Если содержание инициато-

ра в системе находится ниже указанного диапазона, скорость полимеризации мономеров становится слишком низкой, что увеличивает общее время выхода продукта. Если же содержание инициатора выше указанного диапазона, то процесс сложно контролировать из-за высокой скорости. Также зачастую повышенные дозировки инициатора приводят к образованию слишком большого количества полимерных частиц с такой суммарной поверхностью, что количество введенного эмульгатора является недостаточным для стабилизации системы.

Подходящими восстановителями для использования в комбинациях с окислителем являются сульфенаты, сульфиды, сульфоксилаты, дитионит, сульфит, метабисульфит, дисульфит, сахар, мочевины, тиомочевина, ксантогенаты, тиоксантогенаты, соли гидразиния, амины и производные амина, такие как анилин, диметиланилин, моноэтаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин.

Предпочтительными окислительно-восстановительными иницирующими системами являются, например: 1) калия пероксодисульфат в комбинации с триэтаноламином, 2) аммония пероксодифосфат в комбинации с натрием метабисульфитом ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 3) п-ментангидропероксид/натрия формальдегидсульфоксилат (ронгалин С) в комбинации с сульфатом железа двухвалентного (FeSO_4), натрия этилендиаминоацетатом и тринатрий фосфатом; 4) кумолгидропероксид/натрия формальдегидсульфоксилат в комбинации с сульфатом железа двухвалентного (FeSO_4) и комплексообразователем натрия этилендиаминоацетатом и буфером тринатрийфосфатом.

Мольное количество восстановителя лежит в области 50-500% в расчете на мольное количество используемого инициатора и составляет 0,015-0,02 мас.ч. Количество комплексообразователя зависит от количества используемого переходного металла и обычно является эквимольным ему.

Получение латекса проводят в присутствии регулятора молекулярной массы из числа стандартных регуляторов, используемых в процессе эмульсионной полимеризации.

Таковыми регуляторами молекулярной массы/агентами переноса цепи являются органические тиосоединения. Регулятор молекулярной массы выбирают, в частности, из таких тиосоединений, как н-гексилмеркаптан, н-октилмеркаптан, н-додецилмеркаптан, трет-додецилмеркаптан, н-гексадецилмеркаптан, н-тетрадецилмеркаптан, трет-тетрадецилмеркаптан. В качестве регулятора также могут применяться ксантогендисульфиды, в частности такие как диметилксантогендисульфид, диэтилксантогендисульфид и диизопропилксантогендисульфид, тиурама дисульфиды тетраметилтиурамдисульфид, тетраэтилтиурамдисульфид, тетрабутилтиурамдисульфид, галогенированные углеводороды, такие как хлороформ, четыреххлористый углерод, углеводороды такие как пентафенилэтан, димер альфаметилстирола, акролеин, аллиловый спирт, 2-этилгексил тиогликолят, терпинолен, α -терпинен, γ -терпинен, дипентен.

Предпочтительно в качестве регулятора молекулярной массы применяют меркаптаны и ксантогендисульфиды, тиурама дисульфиды, 1,1-дифенилэтилен, димер α -метилстирола. В частности, наиболее распространенным и общедоступным регулятором молекулярной массы является третичный додецилмеркаптан.

Все перечисленные регуляторы могут применяться по отдельности или в различных комбинациях (два или более) в суммарном количестве до 1,0 мас.ч, в частности от 0,1 до 1,0 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономеров, предпочтительно от 0,15 до 0,8 мас.ч., наиболее предпочтительно от 0,18 до 0,4. Если содержание регулятора молекулярной массы составляет менее указанного диапазона на 100 мас.ч., то физико-механические свойства изделий, полученных методом погружного макания, будут существенно ниже, если же дозировка регулятора молекулярной массы будет превышать указанный диапазон, то устойчивость коллоидной системы в процессе синтеза будет снижаться, что приведет к образованию коагулюма.

Дополнительно при получении латекса методом эмульсионной полимеризации применяют буферы, обеспечивающие стабильность pH среды в процессе синтеза. В качестве таких веществ используют фосфаты и пирофосфаты щелочных металлов, такие как тринатрийфосфат, пирофосфат натрия. Количество буфера составляет от 0,01 до 1 мас.ч. в расчете на общее количество мономеров.

Кроме того, в процессе синтеза и кондиционирования латекса возможно добавление в небольших количествах веществ, регулирующих pH среды, противостарителей, антисептиков, препятствующих размножению грибов и бактерий в водной среде, пеногасителей и др.

Из-за присутствия в латексах эмульгаторов они (латексы) обладают повышенной способностью к пенообразованию, что замедляет процесс их переработки и приводит к появлению брака в изделиях. Для предотвращения пенообразования латексов используют пеногасители различных типов, в основном эмульсии силиконовых олигомеров, а также минеральные масла, спирты, сложные эфиры, алкиламиносульфонаты в дозировках от 0,02% объемных.

Процесс синтеза латекса осуществляют в реакторах, оснащенных перемешивающим устройством и рубашкой для терморегулирования процесса. Получение латекса может быть осуществлено непрерывным, полунепрерывным или периодическим способом, при этом для всех указанных способов синтеза возможно применение затравочных частиц. Наиболее предпочтительными в качестве затравочных являются латексы на основе сополимеров полистирола, полибутадиена, карбоксилированные сополимерные латексы на основе акрилонитрила, стирола или метилметакрилата, где винилкарбоновая кислота присут-

ствует в количестве до 10 мас.ч. от общей массы мономеров.

Температура проведения реакции полимеризации находится в диапазоне от 10 до 40°C, предпочтительно 13-35°C, в наиболее предпочтительном варианте 15-30°C.

В частности, периодический способ полимеризации осуществляют следующим образом. Вначале в реактор загружают воду, эмульгатор (1), буфер тринатрийфосфат, сульфат железа, комплексообразователь - динатриевую соль этилендиаминтетраацетата, а затем подают мономеры. Мономеры подают совместно с регулятором молекулярной массы и как минимум 50% от всего расчетного количества пероксо- или азосоединения в качестве инициатора в виде смеси или отдельными потоками в произвольной последовательности, которая не влияет на конечные свойства полученного латекса. Однако, в случае применения в качестве сопряженного диена 1,3-бутадиена, его подают последним в реакционную смесь после продувки реактора азотом. Отдельная подача 1,3-бутадиена обусловлена особенностями его агрегатного состояния, а именно его газообразным состоянием при комнатной температуре (температура кипения 1,3-бутадиена составляет минус 4,5°C). Полученную смесь при постоянном перемешивании нагревают до 10-40°C, после чего загружают расчетное количество восстановителя ронгалита в 5 мас.ч. воды. Процесс полимеризации проводят до 20-30%-ной конверсии мономеров, а затем вводят эмульгатор (2) и оставшееся количество инициатора и доводят реакцию до требуемой конверсии. Возможно двукратное введение эмульгатора (2), а именно при конверсии 20-30% и при конверсии 50-60%. В таком случае расчетное количество инициатора делят на три порции: в начало процесса подается как минимум 0,01 мас.ч., остальное количество равными порциями вводят при каждой подаче эмульгатора (2). Полученную дисперсию охлаждают до комнатной температуры. Достижимая конверсия мономеров при этом находится в диапазоне 70-99,9%, предпочтительно 75-99,9, наиболее предпочтительный диапазон 75-90%. Окончание реакции полимеризации регулируется подачей стоппера, например, диметилдитиокарбамата натрия в количестве 0,2 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров, после чего непрореагировавшие мономеры удаляют, рН латекса доводят до значений 8,2-9,0 подачей 2-3%-ного раствора натриевой или калиевой щелочи или 10%-ного раствора аммиака, возможно также использование смеси указанных нейтрализующих агентов.

Полученный латекс характеризуется температурой стеклования в диапазоне от -50 до -10°C. Если температура стеклования латексного полимера ниже -50°C, прочностные свойства латексной пленки снижаются. Если же температура стеклования полимера превышает -10°C, то пленки на основе такого латекса склонны к образованию трещин и разрывов, что крайне нежелательно.

Размер частиц по изобретению латекса находится в диапазоне от 50 до 200 нм, предпочтительно в диапазоне от 60 до 180 нм, наиболее предпочтительно от 80 до 150 нм. Жесткость по Дефо полимера из латекса находится в диапазоне 24,5-58,8 Н (2500-6000 гс), предпочтительно в диапазоне 29,4-49,0 Н (3000-5000 гс), наиболее предпочтительно 34,3-49,0 Н (3500-5000 гс). Показатель жесткости по Дефо коррелирует с физико-механическими характеристиками вулканизированных латексных пленок: если жесткость ниже 24,5 Н (2500 гс), то ниже прочностные показатели вулканизированных латексных пленок, если жесткость по Дефо выше 58,8 Н (6000 гс), то показатель относительное удлинение будет ниже требований стандартов ASTM D 6319 (стандарт на медицинские перчатки).

На основе латекса по изобретению готовится композиция для получения пленочных изделий методом погружного макания, включающую 96-97% латекса, 2,5-3,5% вулканизующих агентов, 0,2-0,3% соли сульфозэфиров спирта жирного ряда и 0,1-0,2% антиоксиданта в расчете на суммарную массу сухого вещества композиции в 100%.

В качестве вулканизующих агентов для композиции могут применяться сера, окись цинка, диэтилдитиокарбамат цинка, двуокись титана. Вулканизующие агенты вводят в состав латексной композиции в виде дисперсий в эмульгаторе. Эмульгатор выбирают из группы солей сульфозэфиров спиртов жирного ряда или оксиэтилированных солей сульфозэфиров спиртов жирного ряда со степенью оксиэтилирования 2-10. Предпочтительным вариантом являются оксиэтилированные соли сульфозэфиров спиртов жирного ряда со степенью оксиэтилирования 2-10.

Способы приготовления дисперсий вулканизующих агентов хорошо известны специалистам. При этом время, необходимое для приготовления дисперсии каждого из ингредиентов, может существенно отличаться. Для приготовления дисперсии окиси цинка, диэтилдитиокарбамата цинка, двуокиси титана может быть использована шаровая или коллоидная мельница, оптимальное время обработки данных компонентов составляет 24 часа. Для приготовления дисперсии серы требуется значительно большее время, т.к. сера плохо подвергается диспергированию, поэтому время получения дисперсии составляет не менее 72 часов.

Вводимые в рецептуры получения дисперсий эмульгаторы выполняют роль стабилизаторов размера диспергированных частиц и препятствуют их агломерации и выпадению из дисперсий в виде осадка. Обычно в качестве стабилизатора дисперсий используют диспергатор НФ - продукт конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, обеспечивающий эффективную стабилизацию частиц, который, однако, вызывает окрашивание дисперсий вулканизующих агентов, что придает темные оттенки изделиям, полученным методом макания. В качестве диспергирующего и смачивающего агента по настоящему изобретению предлагается использовать соли щелочных металлов сульфозэфиров высших спиртов жир-

ного ряда и оксиэтилированных солей сульфозэфиров, наиболее предпочтительно использование оксиэтилированных сульфозэфиров высших спиртов жирного ряда со степенью оксиэтилирования 2-10, растворы которых являются бесцветными и экологически безопасными.

Обычно готовят 50%-ные дисперсии каждого из вулканизующих агентов, где дозировка диспергирующего агента составляет 1,0-5,0 мас.ч. на 100 мас.ч. диспергируемого ингредиента, более высокие дозировки эмульгатора приводят к непроизводительным расходам, а более низкие не позволяют обеспечить необходимый уровень агрегативной устойчивости дисперсии. Возможно также приготовление комплексной (суммарной) дисперсии вулканизующих агентов, включающей также и добавку антиоксиданта.

Кроме ускорителей и вулканизующих агентов в состав дисперсий обычно вводятся добавки противостарителей (антиоксидантов) на основе фенолов, стерически затрудненных фенолов, производных дифениламинов, фосфорорганических соединений, тиозэфиров и др., основным назначением которых является подавление процессов взаимодействия образовавшихся перекисных радикалов с ненасыщенными связями полимеров. Наиболее распространенными антиоксидантами, использующимися для подавления термоокислительной деструкции, являются 2,2-метил-бис(4-метил-6-третбутилфенол) (Агидол 2), 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол (Агидол 1), 4,6-бис(октилтиометилфенол)-о-крезол (Ирганокс 1520) и др. Как правило, антиоксиданты вводятся в латексы в виде дисперсий в дозировках 0,1-0,5 мас.ч. на полимер латекса.

Приготовление латексной композиции проводят следующим образом: в отогнанный и нейтрализованный до pH 8,0-12,0 латекс осторожно при перемешивании, не создавая пены, в произвольной последовательности вводят дисперсии вулканизующих агентов в водном растворе эмульгатора (самым предпочтительным вариантом является комбинация 0,6 мас.ч. серы, 1,5 мас.ч. оксида цинка, 1,0 мас.ч. двуокиси титана, 1,0 мас.ч. диэтилдитиокарбамата цинка), 0,2 мас.ч. антиоксиданта и 0,3 мас.ч. эмульгатора на основе оксиэтилированных сульфозэфиров высших спиртов жирного ряда со степенью оксиэтилирования 2-10.

Латексная композиция в соответствии с предлагаемым изобретением имеет массовую долю сухого вещества от 5 до 45%, предпочтительно от 8 до 35%, наиболее предпочтительно от 10 до 33%. Если концентрация латекса ниже указанного диапазона, эффективность отложения геля на форме уменьшается, если же концентрация выше указанного диапазона, то возможно образование коагулюма в процессе хранения, а также нарастание вязкости латекса, что препятствует эффективному отложению геля на форме.

pH латексной композиции поддерживается на уровне 8-12, предпочтительно 8,0-10,0, наиболее предпочтительно 9,5-10,0. Необходимый уровень pH композиции достигается введением нейтрализующих агентов, выбранных из гидроксидов натрия, калия, аммиака или их смесей, в концентрации 1-10%. Полученная латексная композиция подвергается вызреванию в течение 24 часов при температуре 20-25°C с периодическим осторожным перемешиванием с интервалом 3-5 час.

Изделия, получаемые методом погружного макания, могут быть получены широко известным методом прямого погружения формы в латексную композицию или методом коагуляционного макания. Предпочтительно использование метода коагуляционного макания, когда соответствующую изделию форму погружают в коагуляционный раствор электролита (а), при этом электролит откладывается на поверхности формы, для чего форму погружают в раствор электролита на 2-5 секунд, после чего сушат при температуре 25°C в течение 3-5 минут. Затем эту форму со слоем электролита (а) погружают в латексную композицию, где происходит отложение полимерного геля на поверхности формы в течение 5 секунд (б), что обеспечивает оптимальную толщину отложенного полимерного геля (0,05-0,06 мм) и массу конечного изделия не более 3,5 граммов. После чего форму со слоем полимерного геля подвергают термообработке (в).

Коагуляционный раствор представляет собой водный или спиртовой раствор электролита, возможно также использование смеси водно-спиртового раствора в качестве растворителя. Концентрация электролита в растворе составляет от 5 до 50%, предпочтительно от 10 до 40%. В качестве коагулянтов могут быть использованы галогениды 2- и 3-валентных металлов, такие как хлорид бария, хлорид кальция, хлорид магния, хлорид цинка, алюминия хлорид, а также нитраты бария, кальция, цинка; ацетаты бария, кальция, цинка; сульфаты кальция, магния, алюминия. Кальция нитрат и кальция хлорид, а также их смеси являются предпочтительными.

На этапе (в) в процессе термообработки осуществляется процесс испарения влаги и сшивки полимерных цепей в латексной пленке (вулканизация). Термообработку, как правило, осуществляют в 2 этапа: первый этап испарения влаги проводят при температуре от 70 до 150°C в течение 1-20 минут, и второй - непосредственно вулканизацию - проводят при температуре 100-180°C в течение 5-30 минут.

В процессе термообработки происходит испарение воды из латексной пленки, за счет чего она приобретает плотность, а прочность достигается за счет взаимодействия сополимерных двойных связей сопряженного диена с вулканизующими агентами, а также за счет взаимодействия карбоксильных групп с катионами электролитов, отложенных на форме для макания (вулканизация). Одновременное действие двух последних факторов обеспечивает необходимый уровень прочностных характеристик готовому изделию.

Полученное изделие характеризуется массой не более 3,5 г, отсутствием окраски и остаточной лип-

кости.

Осуществление изобретения

Методы испытаний:

- 1). Массовую долю сухого вещества латекса определяли высушиванием навески определенной массы до постоянного веса по ГОСТ 25709.
- 2). Определение водородного показателя pH проводили по ГОСТ 11604.
- 3). Определение поверхностного натяжения латекса на границе раздела с воздухом проводили по ГОСТ 20216-74.
- 4). 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 фильтровали через капроновую сетку, отделенный от латекса коагулом промывали, высушивали до постоянной массы при температуре 105°C. Количество коагулома, выраженное в процентах по отношению к общей массе полимера в анализируемом образце, рассматривалось как мера устойчивости латекса к механическим воздействиям. Устойчивость латекса к механическим воздействиям определяли как количество коагулома, образовавшееся после обработки на 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).
- 5). Внешний вид пленки определяли визуально по наличию дефектов в виде трещин и т.д.
- 6). Содержание остаточного нитрила акриловой кислоты (НАК) определяют хроматографически по ТУ 38.103578-85 п.4.7.
- 7). Средний диаметр частиц определяли на приборе Zetatrac по ISO 13320:2009.
- 8). Оценку морозостойкости латекса проводили по методике, описанной в авторском свидетельстве СССР № 1328353.
- 9). Физико-механические показатели вулканизованных латексных пленок определяли по ASTM D 412.
- 10). Стабильность при хранении определяли по количеству коагулома в 1 литре латекса после выдерживании его в плотно закрытой емкости в течение шести месяцев при температуре 25 и 50°C. С этой целью по истечении срока испытания латекс фильтровали через капроновую сетку, отделенный от латекса коагулом промывали, высушивали до постоянной массы при температуре 105°C. Количество коагулома, выраженное в процентах по отношению к общей массе полимера в анализируемом образце, рассматривалось как мера устойчивости латекса в процессе хранения.
- 11). Определение вязкости латекса проводили на вискозиметре Брукфильда по ISO 2555:1989.
- 12). Определение пенообразующей способности проводили методом, заключающемся в ручном встряхивании цилиндра с латексом и последующем измерении объема пены, образовавшегося в цилиндре. С этой целью 10 мл латекса помещали в мерный цилиндр объемом 25 мл, имеющий диаметр 20 мм, цилиндр закрывали и резко встряхивали 10 раз с постоянным усилием, после чего определяли объем образовавшейся пены.
- 13). Устойчивость латекса к введению дисперсии вулканизирующих агентов в процессе вызревания латексной смеси определяли по количеству коагулома в композиции после ее периодического перемешивания в течение 24 часов. Для этого в 1 литр латекса, предварительно разбавленного до сухого остатка 28-32%, при перемешивании вводили дисперсию вулканизирующих агентов в количестве 5 массовых частей на полимер. Вызревание композиции проводили в течение 24 часов при температуре 18-22°C, при этом каждые два часа композицию перемешивали по 5 минут со скоростью 60 об/мин. По истечении времени вызревания композицию фильтровали через капроновую сетку, отделенный коагулом промывали, высушивали до постоянной массы при температуре 105°C. Количество коагулома, выраженное в процентах по отношению к общей массе полимера в анализируемом образце, рассматривалось как мера устойчивости латекса к введению дисперсии вулканизирующих агентов.
- 14). Липкость пленки определялась органолептически при контакте пальца с вулканизованной пленкой. При этом результат оценивали баллами от 0 до 5, где 0 -отсутствие липкости, 5 - высокая липкость.
- 15). Температуру стеклования полимера определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) по ISO11357-2:1999
- 16). Устойчивость латекса в процессе синтеза определяли по количеству коагулома, образовавшегося в процессе синтеза, по отношению к общему количеству латексного полимера, полученного в процессе полимеризации.
- 17). Устойчивость латекса в процессе отгонки остаточных мономеров определяли при вакуумной дегазации 1 литра латекса на роторно-пленочном испарителе при температуре 60°C до содержания остаточного нитрилсодержащего мономера не более 0,01%. Результат оценивали в процентах образовавшегося коагулома по отношению к количеству полимера латекса, поданного на дегазацию.
- 18). Методика получения изделий методом погружного макания:
 - 18.1. Приготовление коагулянтной смеси для проведения процесса ионного отложения проводили

смешением 40 мас.ч. нитрата кальция и 60 мас.ч. воды.

18.2 Приготовление 50%-ных дисперсий вулканизирующих агентов проводили в шаровой мельнице: дисперсию серы готовили в течение 72 часов смешением 100 мас.ч. серы, 100 мас.ч. воды и 5 мас.ч. натровой соли сульфозэфира спирта жирного ряда со степенью оксигэтирования 2-10. Аналогичным образом готовили дисперсии двуокиси титана, окиси цинка, этилцимата с той разницей, что время диспергирования составляло 24 часа.

18.3. Приготовление латексной смеси проводили смешением дисперсий вулканизирующих агентов таким образом, чтобы содержание серы составляло 0,6 мас.ч. серы, 1,0 мас.ч. двуокиси титана, 1,5 мас.ч. оксида цинка и 1,0 мас.ч. диэтилдитиокарбамата цинка на 100 мас.ч. сухого вещества, предварительно разбавленного до 35%-ной концентрации латекса при температуре 18-25°C. Смесь выдерживали при периодическом перемешивании в течение 24 часов.

18.4. Фарфоровую форму для макания предварительно нагревали до 55°C и погружали в раствор коагулянта на 3 секунды. Затем форму выдерживали на воздухе в течение 5 минут при комнатной температуре и погружали в латексную смесь (18.3) на 5 секунд. Затем проводили выдержку образовавшегося полимерного слоя на воздухе в течение 5 минут с последующей сушкой при температуре 80°C в течение 20 минут и вулканизацией в течение 20 минут при 110°C.

19. Жесткость по Дефо полимера латекса определяли по ГОСТ 10201-75, полимер латекса получали в соответствии с ГОСТ 11604-79.

20. Качество изделий из латекса (перчаток) проверяли на соответствие требованиям стандарта ASTM D 6319.

Сущность предлагаемого технического решения иллюстрируется приведенными ниже примерами конкретного исполнения, которые иллюстрируют, но не ограничивают объем притязаний данного изобретения. Специалистам в данной области будет ясно, что оно не ограничивается только ими и того же эффекта можно добиться, применив эквивалентные формулы.

Сравнительный пример (согласно EP3412717).

В 10-литровый реактор, снабженный мешалкой, рубашкой для терморегуляции и продутый азотом, подавали 3 мас.ч. алкилбензолсульфоната натрия, 0,1 мас.ч. моностеарата глицерина, 0,5 мас.ч. третдодецилмеркаптана и 140 мас.ч. обессоленной воды, после чего туда же подавали при перемешивании 100 мас.ч. мономерной смеси, содержащей 28 мас.% акрилонитрила, 67 мас.% бутадиена и 5 мас.% метакриловой кислоты и нагревали до 38°C. После достижения указанной температуры добавляли 0,3 мас.ч. инициатора персульфата калия. Когда конверсия мономеров достигала 95%, процесс полимеризации прекращали добавлением 0,1 мас.ч. диметилдитиокарбамата натрия. Непрореагировавшие мономеры отгоняли, после чего к полученному латексу добавляли для нейтрализации аммиачную воду, антиоксидант и пеногаситель. Полученный таким образом бутадиен-нитрильный карбоксилированный латекс имел следующие характеристики: массовая доля сухого вещества 45% и pH 8,5.

Пример 1.

В 20-литровый аппарат, снабженный мешалкой и рубашкой для терморегуляции, подавали водную фазу, содержащую 110 мас.ч. обескислороженной и обессоленной воды, 3,0 мас.ч. эмульгатора (1) - алкилбензолсульфоната натрия (АБС) и 0,8 мас.ч. тринатрийфосфата (ТНФ), 0,007 мас.ч. комплексообразователя трилона Б и 0,0018 мас.ч. сульфата железа. Аппарат продували азотом, после чего в него подавали общую смесь мономеров, содержащую 88 мас.ч. бутадиена, 10 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 2 мас.ч. метакриловой кислоты, а также предварительно растворенные в нитриле акриловой кислоты регулятор молекулярной массы третичный додецилмеркаптан (ТДМ) в количестве 0,1 мас.ч. и инициатор гидроперекись пинана (ГНИ) в количестве 0,02 мас.ч. Кроме того, отдельно готовили эмульсию инициатора для подачи по ходу процесса, состоящую из 0,01 мас.ч. ГПП, 1,0 мас.ч. эмульгатора (2) со степенью оксигэтирования 2-6 (СЭ2-6) и 5 мас.ч. воды, а также раствор активатора, содержащий 0,018 мас.ч. ронгалита в 5 мас.ч. воды. После 50-минутного перемешивания в реакторе водной фазы с мономерной смесью, иницирующей системой и третичным додецилмеркаптаном при температуре 15°C в реактор подавали раствор ронгалита, что считалось началом реакции полимеризации. При конверсии мономеров 25% и 50% в аппарат подавали по 1/2 приготовленного объема эмульсии инициатора. Процесс полимеризации проходил при температуре 22°C. Через 12 часов после начала реакции конверсия мономеров составляла 70%, массовая доля сухого вещества в латексе - 32,5%. Затем в аппарат подавали стоппер диметилдитиокарбамат натрия в количестве 0,2 мас.ч. на полимер в виде 5%-ного раствора и нейтрализующий агент 10%-ный раствор аммиака до pH 7,5. Затем проводили отгонку непрореагировавших мономеров из латекса с использованием роторно-пленочного испарителя при 60°C и подачей пеногасителя. После этого латекс кондиционировали введением 10%-ного раствора аммиака до pH 8,5.

Пример 2.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что содержание АБС в водной фазе составляло 2,4 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло 78 мас.ч. бутадиена, 15 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 7 мас.ч. метакриловой кислоты и 0,8 мас.ч. ТДМ. В качестве эмульгатора (2) применяли 0,3 мас.ч. СЭ2-6.

Подачу эмульсии инициатора и эмульгатора (2) проводили при конверсии 30%. При этом процесс

полимеризации осуществляли при температуре 30°C до конверсии 82% в течение 10 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 39,1%.

Пример 3.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что содержание олефинсульфоната натрия в водной фазе составляло 2,5 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло 80 мас.ч. бутадиена, 10 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 10 мас.ч. метакриловой кислоты, 0,22 мас.ч. регулятора молекулярной массы ТДМ. В качестве эмульгатора (2) использовали 0,8 мас.ч. СЭ-2-6.

Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 25% и 60%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 28°C до конверсии 99,9% в течение 14 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 46,0%.

Пример 4.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что содержание алкилбензолсульфоната натрия составляло 2,8 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло 73 мас.ч. бутадиена, 25 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 2 мас.ч. метакриловой кислоты, 0,3 мас.ч. ТДМ и 0,015 мас.ч. ГПП. В качестве эмульгатора (2) использовали 0,1 мас.ч. СЭ-2-6. Подачу эмульсии инициатора в эмульгаторе (2) проводили при конверсии 25%.

При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 20°C до конверсии 75% в течение 10 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 36,5%.

Пример 5.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве эмульгатора (1) использовали алкилсульфонат натрия в количестве 2,6 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло 65 мас.ч. бутадиена, 32 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 3 мас.ч. метакриловой кислоты и 0,015 мас.ч. ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,2 мас.ч. эмульгатора (2) СЭ-10.

Подачу эмульгатора (2) проводили при конверсии 30% и 60%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 24°C до конверсии 80% в течение 11 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 38,0%.

Пример 6.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве эмульгатора (1) использовали лаурилсульфат натрия в количестве 2,2 мас.ч. соотношение компонентов мономерной фазы составляло 67 мас.ч. бутадиена, 30 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 3 мас.ч. метакриловой кислоты, 0,4 мас.ч. ТДМ и 0,015 мас.ч. ГПП. В качестве эмульгатора (2) использовали 1,0 мас.ч. СЭ-2-6.

Подачу эмульсии инициатора в эмульгаторе (2) проводили при конверсии 20% и 50%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 28°C до конверсии 79% в течение 9 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 37,7%.

Пример 7.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что содержание АБС в водной фазе составляло 2,3 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло 66 мас.ч. бутадиена, 30 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 4 мас.ч. метакриловой кислоты, 0,20 мас.ч. ТДМ и 0,015 мас.ч. ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,4 мас.ч. эмульгатора (2) со степенью оксиэтилирования 2-6. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 25% и 60%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 22°C до конверсии 78% в течение 11 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 37,2%.

Пример 8.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что содержание АБС в водной фазе составляло 2,0 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло 66 мас.ч. бутадиена, 29 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 5 мас.ч. метакриловой кислоты и 0,18 мас.ч. ТДМ, 0,015 мас.ч. ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,2 мас.ч. эмульгатора (2) СЭ-10. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 30% и 55%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 29°C до конверсии 90% в течение 12 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 41,2%.

Пример 9.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве эмульгатора (1) использовали алкилсульфонат натрия в количестве 2,4 мас.ч. соотношение компонентов мономерной фазы составляло 63 мас.ч. бутадиена, 30 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 7 мас.ч. метакриловой кислоты, а также 0,3 мас.ч. ТДМ и 0,015 мас.ч. инициатора ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,3 мас.ч. эмульгатора (2) со степенью оксиэтилирования 2-6. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 30%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 28°C до конверсии 78% в течение 10 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 37,2%.

Пример 10.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что содержание АБС в водной

фазе составляло 2,5 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло 55 мас.ч. бутадиена, 40 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 5 мас.ч. метакриловой кислоты, 1,0 мас.ч. ТДМ и 0,01 мас.ч. ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,3 мас.ч. эмульгатора (2) со степенью оксиэтилирования 10 (СЭ-10). Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 30%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 20°C до конверсии 86% в течение 10 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 40,3%.

Пример 11.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что содержание АБС в водной фазе составляло 1,9 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы составляло: 53 мас.ч. бутадиена, 46 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 1 мас.ч. метакриловой кислоты, 1,5 мас.ч. ТДМ и 0,015 мас.ч. инициатора ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 1,2 мас.ч. эмульгатора (2) СЭ-10. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 35%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 20°C до конверсии 85% в течение 8 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 39,7%.

Пример 12.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве эмульгатора использовали лаурилсульфат натрия в количестве 3,1 мас.ч., соотношение компонентов мономерной фазы 79 мас.ч. бутадиена, 10 мас.ч. нитрила акриловой кислоты, 11 мас.ч. метакриловой кислоты, 0,1 мас.ч. ТДМ и 0,01 мас.ч. инициатора ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,1 мас.ч. эмульгатора (2) СЭ-2-6. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 15% и 50%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 22°C до конверсии 95% в течение 14 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 43,8%.

Пример 13.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве эмульгатора использовали АБС в количестве 2,5 мас.ч., в составе мономерной фазы использовали 79 мас.ч. бутадиена, 25 мас.ч. нитрила метакриловой кислоты, в качестве карбоксилирующего агента 5 мас.ч. акриловой кислоты, 0,3 мас.ч. ТДМ и 0,012 мас.ч. инициатора ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,2 мас.ч. эмульгатора (2) СЭ-2-6. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 25% и 50%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 23°C до конверсии 98% в течение 16 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 45,2%.

Пример 14.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве эмульгатора использовали АБС в количестве 2,4 мас.ч., в составе мономерной фазы использовали 65 мас.ч. изопрена, 32 мас.ч. НАК, в качестве карбоксилирующего агента смесь 2 мас.ч. акриловой кислоты и 1,0 мас.ч. метакриловой кислоты, 0,5 мас.ч. ТДМ и 0,015 мас.ч. инициатора ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,3 мас.ч. эмульгатора (2) СЭ-10. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 30% и 50%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 25°C до конверсии 99% в течение 14 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 46,0%.

Пример 15.

Синтез латекса проводили аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве эмульгатора использовали алкилсульфонат натрия в количестве 2,2 мас.ч., в составе мономерной фазы использовали 70 мас.ч. пиперилена, 23 мас.ч. нитрила метакриловой кислоты, в качестве карбоксилирующего агента смесь 5 мас.ч. метакриловой кислоты и 2 мас.ч. акриловой, 0,5 мас.ч. ТДМ и 0,020 мас.ч. инициатора ГПП. Для приготовления эмульсии инициатора использовали 0,1 мас.ч. эмульгатора (2) СЭ-2-6. Подачу эмульсии инициатора проводили при конверсии 30% и 60%. При этом процесс полимеризации осуществляли при температуре 25°C до конверсии 95% в течение 15 часов. Массовая доля сухого вещества в латексе до отгонки остаточных мономеров составляла 43,4%.

Таблица 1

Рецептура синтеза латексов

Наименование компонентов*	Номер примера п/п					
	Сравнительный	1	2	3	4	5
Мономеры						
НАК	28	10	15	10	25	32
Бутадиен	67	88	78	80	73	65
МАК	5	2	7	10	2	3
Эмульгаторы						

Алкилбензолсульфонат натрия	3	3,0	2,4	-	2,8	-
Алкилсульфонат натрия	-	-	-	-	-	2,6
Олефинсульфонат натрия	-	-	-	2,5	-	-
Лаурилсульфат натрия	-	-	-	-	-	-
Глицерин моностеарат	0,1	-	-	-	-	-
Сульфозтоксилат-2-6	-	1,0	0,3	0,8	0,1	-
Сульфозтоксилат-10	-	-	-	-	-	0,2
Окислительно-восстановительная система						
Сульфат железа (II)	-	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
Комплексообразователь Трилон Б	-	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
Буфер ТНФ	-	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Активатор ронгалит	-	0,018	0,018	0,018	0,015	0,018
Регулятор молекулярной массы ТДМ	0,5	0,1	0,8	0,22	0,3	0,2
Инициаторы						
ГПП	-	0,03	0,03	0,03	0,025	0,025
Персульфат калия	0,3	-	-	-	-	-
Дисперсионная среда вода	140	120	120	120	120	120
Конверсия мономеров при подаче эмульсии (а) по ходу процесса, %	-					
1-я подача,		25	30	25	25	30
2-я подача		50	-	60	-	60
Температура процесса, °С	38	22	30	28	20	24
Продолжительность процесса, часов	18	12	10	14	10	11
Массовая доля сухого вещества латекса, %	41,1	32,5	39,1	46,0	36,5	38,0
Конверсия мономеров, %	95,0	70,0	82,0	99,9	75,0	80,0
Устойчивость в процессе синтеза и отгонки, % коагулюма суммарно	3,1	2,2	0,8	0,6	1,8	0

Таблица 1. Продолжение

Наименование компонентов*	Номер примера п/п								13	14	15
	6	7	8	9	10	11	12				
Мономеры											
НАК	30	30	29	30	40	46	10	-	32	-	
Метакрилонитрил	-	-	-	-	-	-	-	25	-	23	
Бутадиен	67	66	66	63	55	53	79	70	-		
Изопрен								-	65	-	
Пиперилен										70	
МАК	3	4	5	7	5	1	11	-	1	5	
Акриловая кислота	-	-	-	-	-	-	-	5	2	2	
Эмульгаторы											
Алкилбензолсульфонат	-	2,3	2,0	-	2,5	1,9	-	2,5	2,4	-	

натрия										
Алкилсульфонат натрия	-	-	-	2,4	-	-	-	-	-	2,2
Олефинсульфонат натрия	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Лаурилсульфат натрия	2,2	-	-	-	-	-	3,1	-	-	-
Глицерин моностеарат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сульфозтоксилат-2-6	1,0	0,4	-	0,3	-	-	0,1	0,2		0,1
Сульфозтоксилат-10	-	-	0,2	-	0,3	1,2	-	-	0,3	-
Окислительно-восстановительная система										
Сульфат железа (II)	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
Комплексообразователь Трилон Б	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
Буфер ТНФ	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Активатор Ронгалит	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018
Регулятор молекулярной массы ТДМ	0,4	0,2	0,18	0,3	1,0	1,5	0,1	0,3	0,5	0,5
Инициаторы										
ГПП	0,025	0,025	0,025	0,025	0,020	0,025	0,02	0,022	0,025	0,020
Персульфат калия	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дисперсионная среда вода	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Конверсия мономеров при подаче эмульсии (а) по ходу процесса, %										
1-я подача,	20	25	30	30	30	35	15	25	30	30
2-я подача	50	60	55	-	-	-	50	50	50	60
Температура процесса, °С	28	22	29	28	20	20	22	23	25	25
Продолжительность процесса, час	9	11	12	10	10	8	14	16	14	15
Массовая доля сухого вещества латекса, %	37,7	37,2	41,2	37,2	40,3	39,7	43,8	45,2	46,0	43,4
Конверсия мономеров, %	79	78	90	78	86	85	95	98	99	95
Устойчивость в процессе синтеза и отгонки, % коагулюма суммарно	0	0	0	0	1,6	3,2	3,9	0	0,4	0

* Дозировка, мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров по примерам.

Как видно из данных табл. 1, для полученных образцов характерна конверсия мономеров в диапазоне 75-90%, при этом устойчивость в процессе синтеза и отгонки латексов высока, поскольку суммарное количество коагулюма не превышало 2,5%. Из рецептуры синтеза исключен диспергатор НФ (лейканол), что повышает экологичность процесса.

Таблица 2
Коллоидно-химические свойства латексов

Наименование показателя	№ примера п/п																
	сравнительный	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Массовая доля сухого вещества, %	45,0	46,2	45,6	43,8	44,0	43,4	42,8	44,6	44,4	42,8	42,2	39,0	41,2	40,2	42,5	44,4	
pH	8,5	8,4	8,5	8,3	8,6	8,8	8,4	9,0	8,6	8,4	8,2	8,5	8,6	8,8	9,0	9,0	
Поверхностное натяжение, мН/м	34,2	32,2	33,1	33,0	35,5	34,7	34,5	35,0	33,0	32,2	34,8	33,2	33,8	33,4	36,2	32,0	
Средний диаметр частиц, нм	118	80	95	99	90	122	115	106	150	80	107	200	77	82	98	72	
Вязкость по Брукфильду, мПа сек	86	205	80	88	108	64	63	71	81	80	75	79	144	119	109	146	
Устойчивость к механическим воздействиям, % коагулюма	0,5	0,35	0	0	0,18	0,08	0,08	0	0,22	0	0	0,66	1,1	0	0	0	
Морозостойкость, °С	-5	-10	-40	-40	-11	-25	-12	-21	-10	-36	-23	-2	-19	-22	-29	-12	
Пенообразующая способность:	Отсутствие пены											18	отс.	Отсутствие пены			
Стабильность при хранении, % коагулюма при 25°С	0,20	0,15	0,04	0	0,12	0,07	0,17	0,015	0,19	0	0,10	0,28	0,15	0,36	0	0	0
при 50°С	0,50	0,34	0,06	0	0,18	0,16	0,24	0,02	0,34	0	0,15	0,68	0,36	0	0	0	
Массовая доля свободного нитрила акриловой кислоты, %	Меньше 0,010																
Устойчивость к введению дисперсии вулканизирующих агентов, % коагулюма	3,2	0,6	0	0	0,4	0	0,2	0	0,4	0	0	1,4	0	0	0	0	
Температура стеклования полимера, °С	-30,2	-49,4	-49,7	-39,4	-25,6	-24,1	-23,9	-23,6	-19,4	-20,6	-15,0	-11,8	-41,4	-24,4	-14,6	-12,8	

Из данных табл. 2 очевидно, что латексы, полученные согласно настоящему изобретению, отличаются стабильностью размера частиц, составляющего от 60 до 150 нм. Также для таких латексов характерна высокая стабильность при механическом воздействии и при хранении, латексы устойчивы к введению дисперсии вулканизирующих агентов и к воздействию отрицательных температур (морозостойкость) до -40°С.

Таблица 3
Свойства пленок, полученных методом ионного отложения

Наименование показателя	№ примера п/п															
	прототип	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Жесткость по Дефо полимера из латекса, Н (гс)	-	53,9 (55 00)	28,4 (29 00)	21,6 (22 00)	41,2 (42 00)	49,0 (50 00)	34,3 (35 00)	47,0 (48 00)	46,1 (47 00)	35,3 (36 00)	25,5 (26 00)	59,8 (610 0)	56,8 (58 00)	44,1 (45 00)	35,3 (36 00)	33,3 (34 00)
Внешний вид пленки	Бездефектная, неокрашенная, прозрачная											Наличие дефекто в пленке (пузыри)		Бездефектная, неокрашенная, прозрачная		
Липкость пленки	0															
Толщина пленки, мм	0,09 4	0,08 5	0,08 9	0,08 7	0,08 1	0,08 3	0,08 3	0,08 5	0,08 9	0,08 3	0,08 8	0,09 0	0,07 8	0,07 8	0,06 6	0,08 2
Напряжение при 300% удлинении, МПа	4,2	4,6	4,9	5,2	4,8	5,2	5,4	6,2	5,5	7,4	6,9	4,2	3,8	6,6	5,4	4,7
Условная прочность при растяжении, МПа	26,3	27,8	30,4	30,7	34,8	36,9	37,1	35,3	39,0	45,3	39,2	21,2	15,2	33,2	32,1	39,2
Относительное удлинение при разрыве, %	512	833	754	704	668	640	654	644	648	652	564	392	328	520	540	490

Как видно из данных табл. 3, вулканизированные пленки на основе латексов по изобретению имеют более высокие физико-механические показатели по сравнению с пленкой сравнительного примера. При этом полученные пленки не имеют окраски и остаточной липкости и характеризуются отсутствием дефектов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Карбоксилированный бутадиен-нитрильный латекс, характеризующийся размером частиц в диапазоне от 60 до 150 нм, устойчивостью к действию отрицательных температур (морозостойкостью) до -40°C , а также жесткостью по Дефо полимера латекса, равной 24,5-58,8 Н (2500-6000 гс).

2. Способ получения карбоксилированного бутадиен-нитрильного латекса по п.1 эмульсионной полимеризацией в водной среде мономерной смеси, содержащей а) от 55 до 88 мас.ч. мономеров сопряженных диенов, б) от 10 до 40 мас.ч. этиленненасыщенных мономеров, содержащих нитрильную группу, и с) от 2,0 до 10 мас.ч. мономеров на основе ненасыщенных карбоновых кислот, в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы, регулятора молекулярной массы и смеси эмульгаторов, включающей (1) соли алкил(арил)сульфоновых кислот и (2) оксиэтилированные соли сульфэфиров спиртов жирного ряда со степенью оксиэтилирования 2-10, причем соотношение (1):(2) составляет (2,0-3,0):(0,1-1,0) мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономеров, где компонент (2) подают по ходу процесса при конверсии мономеров 20-30%.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что компонент (2) подают по ходу процесса при конверсии мономеров 50-60%.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что сопряженный диен выбирают из 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 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, фенол-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 сопряженный диен выбирают из 1,3-бутадиена, изопрена и пиперилена, более предпочтительно в качестве сопряженного диена используют 1,3-бутадиен.

5. Способ по п.2, отличающийся тем, что количество применяемого сопряженного диена составляет от 60 до 75 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси, предпочтительно количество применяемого сопряженного диена составляет от 63 до 70 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что этиленненасыщенный мономер, содержащий нитрильную группу, выбирают из группы, включающей акрилонитрил, метакрилонитрил, α -циано-этил-акрилонитрил и фумаронитрил, предпочтительно этиленненасыщенный мономер, содержащий нитрильную группу, представляет собой нитрил акриловой кислоты.

7. Способ по п.2, отличающийся тем, что содержание этиленненасыщенного мономера, содержащего нитрильную группу, составляет от 15 до 40 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси, предпочтительно содержание этиленненасыщенного мономера, содержащего нитрильную группу, составляет от 25 до 35 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси.

8. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве ненасыщенных карбоновых кислот применяют альфа(метил)карбоксилсодержащие кислоты или их смеси, предпочтительно выбранные из акриловой, метакриловой, итаконовой, фумаровой кислот и их смесей, предпочтительно ненасыщенная карбоновая кислота выбрана из акриловой и метакриловой кислот и более предпочтительно представляет собой метакриловую кислоту.

9. Способ по п.2, отличающийся тем, что содержание мономеров на основе ненасыщенных карбоновых кислот составляет от 2 до 7 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси, предпочтительно содержание мономеров на основе ненасыщенных карбоновых кислот составляет от 3 до 7 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономерной смеси.

10. Способ по п.2, отличающийся тем, что используемые в качестве эмульгатора (1) соли алкил(арил)сульфоновых кислот выбирают из группы, включающей алкилбензолсульфонаты, алифатические сульфонаты, олефинсульфонаты и алкилсульфаты.

11. Способ по п.2, отличающийся тем, что эмульгаторы (1) выбирают из алкилбензолсульфонатов и алкилсульфатов, предпочтительно эмульгатор (1) представляет собой алкилбензолсульфонат натрия.

12. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве эмульгатора (2) применяют оксиэтилированные соли со степенью оксиэтилирования от 2 до 10, предпочтительно в качестве эмульгатора (2) применяют оксиэтилированные соли со степенью оксиэтилирования 2-6.

13. Способ по п.2, отличающийся тем, что соотношение эмульгаторов (1):(2) составляет (2,1-2,8):(0,2-0,8) мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономеров, предпочтительно соотношение эмульгаторов (1):(2) составляет (2,2-2,5):(0,2-0,5) мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. мономеров.

14. Способ по п.2, отличающийся тем, что эмульгаторы используются в дозировках от 2,1 до 4,0 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров.

15. Композиция для получения пленочных изделий, содержащая карбоксилированный бутадиен-

нитрильный латекс, определенный по п.1 или полученный способом по любому из пп.2-14.

16. Композиция для получения пленочных изделий методом погружного макания, включающая 96-97% карбоксилированного бутадиен-нитрильного латекса, определенного по п.1 или полученного способом по любому из пп.2-14, в расчете на сухое вещество, 2,5-3,5% вулканизующих агентов, 0,2-0,3% солей сульфозэфиров спиртов жирного ряда и 0,1-0,2% антиоксиданта в расчете на 100% сухого вещества композиции.

17. Способ изготовления изделий из латекса методом погружного макания, отличающийся тем, что в указанном способе осуществляют погружное макание в латексную композицию по любому из пп.15, 16.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что способ выполняют путем прямого погружения формы в латексную композицию или методом коагуляционного макания.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что способ выполняется методом коагуляционного макания и включает в себя стадии:

(а) погружения соответствующей изделию формы в коагуляционный раствор электролита и последующей сушки, с отложением электролита на поверхности формы;

(б) погружения формы с отложенным слоем электролита со стадии (а) в латексную композицию по любому из пп.15, 16, с отложением полимерного геля на поверхности формы;

(в) термообработки формы со слоем полимерного геля со стадии (б) с получением изделия из латекса.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что на стадии (а) форму погружают в раствор электролита на 2-5 секунд, после чего сушат при температуре 25°C в течение 3-5 минут.

21. Способ по п.19, отличающийся тем, что на стадии (б) погружение формы с отложенным слоем электролита со стадии (а) в латексную композицию осуществляют в течение 5 секунд.

22. Способ по п.19, отличающийся тем, что на стадии (в) термообработку осуществляют в 2 этапа, причем первый этап испарения влаги проводят при температуре от 70 до 150°C в течение 1-20 минут, а второй этап вулканизации проводят при температуре 100-180°C в течение 5-30 минут.

23. Изделие, изготовленное из композиции по любому из пп.15, 16 методом погружного макания, характеризующееся отсутствием окраски, отсутствием дефектов, представляющих собой наплывы и перфорации, и высокими физико-механическими показателями, выражающимися в условном напряжении при 300%-ном растяжении, составляющем 4,6-7,5 МПа, условной прочности при растяжении, составляющей не менее 28 МПа при относительном удлинении не менее 550%.

24. Перчатка, изготовленная из композиции по любому из пп.15, 16, характеризующаяся массой не более 3,5 г и отсутствием окраса.

